

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年5月3日 (03.05.2001)

PCT

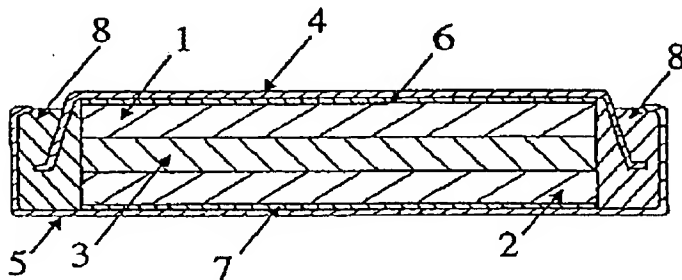
(10) 国際公開番号
WO 01/31720 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 4/66, 10/40
特願2000/47675 2000年2月24日 (24.02.2000) JP
特願2000/90583 2000年3月29日 (29.03.2000) JP
特願2000/207274 2000年7月7日 (07.07.2000) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07292
- (22) 国際出願日: 2000年10月20日 (20.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/301646 1999年10月22日 (22.10.1999) JP
特願平 11/357808 1999年12月16日 (16.12.1999) JP
特願平 11/365306 1999年12月22日 (22.12.1999) JP
特願平 11/374512 1999年12月28日 (28.12.1999) JP
特願2000/39454 2000年2月17日 (17.02.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田博昭 (IKEDA, Hiroaki) [JP/JP]. 藤本正久 (FUJIMOTO, Masahisa) [JP/JP]. 藤谷 伸 (FUJITANI, Shin) [JP/JP]. 島 正樹 (SHIMA, Masaki) [JP/JP]. 八木弘雅 (YAGI, Hiromasa) [JP/JP]. 榎井久樹 (TARUI, Hisaki) [JP/JP]. 黒河宏史 (KUROKAWA, Hiroshi) [JP/JP]. 浅岡賢司 (ASAOKA, Kenji) [JP/JP]. 松田茂樹 (MATSUTA, Shigeki) [JP/JP]. 堂本洋一 (DOMOTO, Yoichi) [JP/JP]. 大下竜司 (OHSHITA, Ryuji) [JP/JP]. 加藤善雄 (KATO, Yoshio) [JP/JP]. 中島 宏 (NAKAJIMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒570-8677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR LITHIUM CELL AND LITHIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウム電池用電極及びリチウム二次電池



(57) Abstract: An electrode for a lithium cell having an active material thin film absorbing/desorbing lithium such as a microcrystalline silicon thin film or an amorphous silicon thin film provided on a current collector, characterized in that the thin film is divided by cut in the direction of the thickness into columns, and the bottom of each column is in close contact with the current collector.

(57) 要約:

微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコンなどのリチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜を集電体上に設けたリチウム電池用電極において、薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状部分の底部が集電体と密着していることを特徴とするリチウム電池用電極。

WO 01/31720 A1

BEST AVAILABLE COPY



(74) 代理人: 目次 誠, 外(METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BC, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

リチウム電池用電極及びリチウム二次電池

5 技術分野

本発明は、新規なリチウム電池用電極並びにこれを用いたリチウム電池及びリチウム二次電池に関するものである。

背景技術

- 10 近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

- 15 負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当り及び体積当りとともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

- これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている（Solid State Ionics, 113-115, p57(1998)）。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている（特開平 10-255768号公報）。しかしながら、この種の合金負極は、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。
- 20
- 25

発明の開示

- 本発明の目的は、リチウム二次電池の電極として用いた場合に、充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる、新規なリチウム電池用電極並びにこれを用いたリチウム電池及びリチウム二次電池を提供することにある。

- 本発明は、リチウムを吸蔵・放出する活物質からなる薄膜が集電体上に設けられたリチウム電池用電極であり、薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状部分の底部が集電体と密着していることを特徴としている。
- 10 本発明における活物質薄膜は、その厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されている。このため、柱状部分の周囲には隙間が形成されており、この隙間によって充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮による応力が緩和され、活物質薄膜が集電体から剥離するような応力が発生するのを抑制することができる。従って、柱状部分の底部における集電体との密着状態を良好に保つことができる。

- 本発明では、薄膜の厚み方向において、少なくとも薄膜の厚みの $1/2$ 以上の部分が、切れ目によって柱状に分離されていることが好ましい。
- また、薄膜の表面に凹凸が形成されており、該凹凸の谷部を端部とする切れ目が薄膜に形成されている場合には、柱状部分が薄膜表面の少なくとも1つの凸部を含むように切れ目が形成されていてもよい。この場合、複数の凸部を含むように切れ目が形成されていてもよい。

- 本発明において、薄膜に形成される切れ目は、初回以降の充放電で形成されてもよい。このような場合、例えば、充放電前において薄膜の表面に凹凸が形成されており、初回以降の充放電により薄膜表面の凹凸の谷部を端部とする切れ目が形成され、この切れ目によって薄膜が柱状に分離されていてもよい。

薄膜表面の凹凸は、下地層である集電体表面の凹凸に対応して形成されていてもよい。すなわち、表面に凹凸を有する集電体を用い、その上に薄膜を形成することにより、薄膜の表面に凹凸を付与することができる。

- 5 集電体の表面粗さ R_a は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $0.01\sim 1\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ である。表面粗さ R_a は、日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。
- 10 本発明において、集電体の表面粗さ R_a は、活物質薄膜の厚み t に対して $R_a \leq t$ の関係を有することが好ましい。また、集電体の表面粗さ R_a と局部山頂の平均間隔 S は、 $100R_a \geq S$ の関係を有することが好ましい。局部山頂の平均間隔 S は、日本工業規格 (JIS B 0601-1994) に定められており、例えば表面粗さ計により測定することができる。
- 15

集電体表面の凹凸の凸部の形状は、特に限定されるものではないが、例えば錐体状であることが好ましい。

また、柱状部分の上方部は、充放電反応における電流の集中を避けるため、丸みを帯びた形状であることが好ましい。

- 20 本発明において、活物質からなる薄膜に形成される厚み方向の切れ目は、初回以降の充放電で形成されていてもよいし、充放電前に予め形成されていてもよい。このような切れ目を充放電前に薄膜に予め形成させる方法としては、電池を組み立てる前に、電極の薄膜にリチウム等を吸蔵させた後放出させるなどの方法により、薄膜の体積を膨張させた後収縮させて形成させることができる。もちろん、正極にリチウムを含有しない活物質を用いた場合などには、リチウムを吸蔵させた状態で組立て
- 25

てもよい。また、フォトリソグラフィーによりパターンニングしたレジスト膜などを用いて、柱状に薄膜を形成することにより、切れ目によって柱状に分離された薄膜としてもよい。

本発明における活物質薄膜は、例えば、リチウムと化合物もしくは固
5 溶体を形成する材料から形成することができる。このような材料として、周期律表 IIB 族、IIIB 族、IVB 族及びVB 族の元素、並びに周期律表 4 周期、5 周期及び6 周期の遷移金属元素の酸化物及び硫化物から選ばれる少なくとも1 種の材料を挙げることができる。

本発明において、リチウムと化合物もしくは固溶体を形成する周期律
10 表 IIB 族、IIIB 族、IVB 族及びVB 族の元素としては、炭素、アルミニウム、シリコン、リン、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、カドミウム、インジウム、錫、アンチモン、水銀、タリウム、鉛、及びビスマスが挙げられる。また、周期律表 4 周期、5 周期及び6 周期の遷移金属元素は、具体的には、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、
15 マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ランタノイド系元素、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、及び水銀である。

20 上記元素の中でも、炭素、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、アルミニウム、インジウム、亜鉛、カドミウム、ビスマス、及び水銀から選ばれる少なくとも1 種であることが好ましく、さらに好ましくはシリコン及び／またはゲルマニウムである。

一般に、シリコンは、結晶性の違いにより、非晶質シリコン、微結晶
25 シリコン、多結晶シリコン、及び単結晶シリコンに大別される。本発明における「非結晶シリコン」は、多結晶シリコン及び単結晶シリコンを

- 除く、非晶質シリコン及び微結晶シリコンを意味する。非晶質シリコンは、ラマン分光分析において結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されないものである。微結晶シリコンは、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークと、
- 5 非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークの両方が実質的に検出されるものである。従って、微結晶シリコンは結晶領域と非晶質領域とから実質的に構成される。多結晶シリコン及び単結晶シリコンは、ラマン分光分析において、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークが実質的に検出されない。
- 10 本発明において、活物質薄膜として用いるシリコン薄膜としては、微結晶シリコン薄膜及び非晶質シリコン薄膜が好ましい。
- また、本発明において用いる好ましい活物質薄膜としては、上記のシリコン薄膜以外に、ゲルマニウム薄膜及びシリコンゲルマニウム合金薄膜が挙げられる。ゲルマニウム薄膜としては、微結晶ゲルマニウム薄膜及び非晶質ゲルマニウム薄膜が好ましく用いられる。シリコンゲルマニウム合金薄膜としては、微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜及び非晶質シリコンゲルマニウム薄膜が好ましく用いられる。ゲルマニウム薄膜及びシリコンゲルマニウム合金薄膜の微結晶及び非晶質は、上記のシリコン薄膜と同様にして定めることができる。シリコンとゲルマニウムは
- 15 均一に固溶し、いずれも本発明において良好な結果が得られるので、これらの合金であるシリコンゲルマニウム合金についても良好な結果が得られるものと考えられる。
- 本発明において、活物質薄膜を集電体上に形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、
- 25 溶射法、またはめっき法などが挙げられる。これらの薄膜形成方法の中でも、CVD法、スパッタリング法、及び蒸着法が特に好ましく用いら

れる。

本発明において用いる集電体は、その上に活物質薄膜を良好な密着性で形成できるものであれば特に限定されるものではない。集電体の具体例としては、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、

5 及びタンタルから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

集電体は、厚みの薄いものであることが好ましく、金属箔であることが好ましい。集電体は、リチウムと合金化しない材料から形成されていることが好ましく、特に好ましい材料としては、銅が挙げられる。集電体は銅箔であることが好ましく、その表面が粗面化された銅箔であることが好ましい。このような銅箔としては電解銅箔が挙げられる。電解銅箔は、例えば、銅イオンが溶解された電解液中に金属製のドラムを浸漬し、これを回転させながら電流を流すことにより、ドラムの表面に銅を析出させ、これを剥離して得られる銅箔である。電解銅箔の片面または両面には、粗面化処理や表面処理がなされていてもよい。

15 また、圧延銅箔の表面に、電解法により銅を析出させ、表面を粗面化した銅箔であってもよい。

また、集電体の上に中間層を形成し、この中間層の上に活物質薄膜を形成してもよい。この場合、中間層としては、活物質薄膜中に拡散し易い成分を含むものが好ましく、例えば銅層が好ましい。例えば、表面が粗面化されたニッケル箔（電解ニッケル箔など）の上に、銅層を形成した集電体を用いてもよい。また、ニッケル箔の上に電解法により、銅を析出させ、これによって粗面化したニッケル箔を用いてもよい。

本発明において活物質薄膜に形成される切れ目は、予め活物質薄膜中に厚み方向に延びるように形成された低密度領域に沿って形成されたものであってもよい。このような低密度領域は、例えば、集電体表面の凹凸の谷部から上方に向かって延びるように形成されている。

本発明においては、活物質薄膜に集電体の成分が拡散していることが好ましい。このような集電体成分の薄膜内への拡散により、集電体と活物質薄膜の密着性を高めることができる。また、集電体成分として、リチウムと合金化しない銅などの元素が拡散している場合、拡散領域においてリチウムとの合金化が抑制されるため、充放電反応に伴う薄膜の膨張・収縮を抑制することができ、活物質薄膜の集電体からの剥離を生じさせるような応力の発生を抑制することができる。

また、薄膜内に拡散した集電体成分の濃度は、集電体近傍で高く、薄膜表面に近づくにつれて減少していることが好ましい。このような集電体成分の濃度勾配を有することにより、充放電反応に伴う薄膜の膨張・収縮の抑制が、集電体近傍においてより強く働くため、活物質薄膜の剥離を生じさせる応力が集電体近傍で発生するのを抑制することができ易くなる。また、薄膜表面に近づくにつれて集電体成分の濃度が減少することにより、高い充放電容量を維持することができる。

また、拡散した集電体成分は、薄膜中において、薄膜成分と金属間化合物を形成せずに、固溶体を形成していることが好ましい。ここで、金属間化合物とは、金属同士が特定の比率で化合した特定の結晶構造を有する化合物をいう。薄膜成分と集電体成分が薄膜中において、金属間化合物ではなく、固溶体を形成することにより、薄膜と集電体との密着状態がより良好となり、より高い充放電容量を得ることができる。

本発明における活物質薄膜には、不純物がドーブされていてもよい。このような不純物としては、例えば、リン、アルミニウム、ヒ素、アンチモン、ホウ素、ガリウム、インジウム、酸素、窒素等の周期律表 III B 族、IV B 族、V B 族、VI B 族の元素を挙げることができる。

また、本発明における活物質薄膜は、複数の層を積層して形成されていてもよい。積層された各層においては、組成、結晶性、不純物濃度等

が異なってもよい。また、薄膜の厚み方向に傾斜構造を有するものであってもよい。例えば、組成、結晶性、不純物濃度等を厚み方向に変化させた傾斜構造とすることができる。

- 本発明における活物質薄膜は、リチウムと合金を形成することにより
- 5 リチウムを吸蔵する活物質薄膜であることが好ましい。

- また、本発明における活物質薄膜には、予めリチウムが吸蔵または添加されていてもよい。リチウムは、活物質薄膜を形成する際に添加してもよい。すなわち、リチウムを含有する活物質薄膜を形成することにより、活物質薄膜にリチウムを添加してもよい。また、活物質薄膜を形成
- 10 した後に、活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させてもよい。活物質薄膜にリチウムを吸蔵または添加させる方法としては、電気化学的にリチウムを吸蔵または添加させる方法が挙げられる。

- また、本発明の活物質薄膜の厚みは特に限定されるものではないが、例えば20 μm 以下の厚みとすることができる。また、高い充放電容量
- 15 を得るためには、厚みは1 μm 以上であることが好ましい。

本発明においては、集電体と、薄膜との密着性を向上させるため、集電体と、薄膜との間に中間層を設けてもよい。このような中間層の材料としては、集電体材料及び活物質材料との間で合金、より好ましくは固溶体を形成するような物質が好ましく用いられる。

- 20 本発明のリチウム電池は、上記本発明の電極からなる負極と、正極と、電解質とを備えることを特徴としている。

本発明において、「リチウム電池」の言葉は、リチウム一次電池及びリチウム二次電池を含んでいる。従って、本発明の電極は、リチウム一次電池用及びリチウム二次電池用として用いることができる。

- 25 本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。

本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒や、γ-ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が列示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としての Li 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

本発明の電極は、リチウム以外の、ナトリウムやカリウムなどのアル

カリ金属や、マグネシウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属を吸蔵・放出する電極活物質を用いる非水電解質電池及び非水電解質二次電池の電極としても用いることができると考えられる。

- 5 本発明の他の局面に従う二次電池用電極は、薄膜からなる電極材料層と、電極材料層と密着した集電体とを備え、薄膜には、面方向に網目状に連なりかつ集電体に向かって厚み方向に延びた低密度領域が形成されていることを特徴としている。このような二次電池用電極は、例えば、上記本発明のリチウム電池用電極において、低密度領域に沿って厚み方向に延びる切れ目が形成される前の状態の電極である。

- 10 従って、薄膜には、集電体成分が拡散していることが好ましく、拡散した集電体の成分は、薄膜中において薄膜成分と金属間化合物を形成せずに固溶体を形成していることが好ましい。

- また、薄膜は、集電体上に薄膜形成法により形成した薄膜であることが好ましい。薄膜形成方法としては、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、及びめっき法などが挙げられる。
- 15

また、薄膜に形成される低密度領域は、上記本発明のリチウム電池用電極において説明したのと同様の低密度領域である。

また、活物質薄膜及び集電体についても、上記本発明のリチウム電池用電極において用いたものと同様のものを用いることができる。

20

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例において作製したリチウム二次電池を示す断面模式図である。

- 図2は、本発明に従う一実施例の電極の充放電前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率2000倍）である。
- 25

図3は、本発明に従う一実施例の電極の充放電前の状態を示す走査型

電子顕微鏡写真（倍率５０００倍）である。

図４は、本発明に従う一実施例の電極の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率５００倍）である。

図５は、本発明に従う一実施例の電極の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率２５００倍）である。

図６は、本発明に従う一実施例の電極のシリコン薄膜を上方から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率１０００倍）である。

図７は、本発明に従う一実施例の電極のシリコン薄膜を上方から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率５０００倍）である。

10 図８は、本発明に従う一実施例の電極のシリコン薄膜をやや斜め方向から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率１０００倍）である。

図９は、本発明に従う一実施例の電極のシリコン薄膜をやや斜め方向から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率５０００倍）である。

15 図１０は、本発明の一実施例においてシリコン薄膜に切れ目が形成され、柱状に分離される状態を示す模式的断面図である。

図１１は、本発明に従う電極ａ３のシリコン薄膜の断面を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率１２５００倍）である。

図１２は、本発明に従う電極ａ６のシリコン薄膜の断面を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率２５０００倍）である。

20 図１３は、図１１に示す電子顕微鏡写真を模式的に示す図である。

図１４は、図１２に示す電子顕微鏡写真を模式的に示す図である。

図１５は、本発明に従う電極ａ３のシリコン薄膜の表面を上方から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率１０００倍）である。

25 図１６は、本発明に従う電極ａ６のシリコン薄膜の表面を上方から見た状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率１０００倍）である。

図１７は、本発明に従う電極ａ６のシリコン薄膜の深さ方向の構成元

素の濃度分布を示す図である。

図 18 は、本発明の実施例において真空蒸着法により薄膜を形成する装置の構成を示す模式図である。

図 19 は、本発明に従う電極 a 7 の充放電前の状態を示す走査型電子
5 顕微鏡写真（倍率 2000 倍）である。

図 20 は、本発明に従う電極 a 7 の充放電前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 10000 倍）である。

図 21 は、本発明に従う電極 a 8 の充放電前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 2000 倍）である。

10 図 22 は、本発明に従う電極 a 8 の充放電前の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 10000 倍）である。

図 23 は、本発明に従う電極 a 7 の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 500 倍）である。

図 24 は、本発明に従う電極 a 7 の充放電後の状態を示す走査型電子
15 顕微鏡写真（倍率 2500 倍）である。

図 25 は、本発明に従う電極 a 8 の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 500 倍）である。

図 26 は、本発明に従う電極 a 8 の充放電後の状態を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 2500 倍）である。

20 図 27 は、本発明に従う電極 a 7 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1000 倍）である。

図 28 は、本発明に従う電極 a 7 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 5000 倍）である。

図 29 は、本発明に従う電極 a 7 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態をやや斜め方向から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1000 倍）
25 である。

図 3 0 は、本発明に従う電極 a 7 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態をやや斜め方向から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

図 3 1 は、本発明に従う電極 a 8 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 3 2 は、本発明に従う電極 a 8 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

図 3 3 は、本発明に従う電極 a 8 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態をやや斜め方向から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 3 4 は、本発明に従う電極 a 8 の充放電後のゲルマニウム薄膜の状態をやや斜め方向から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 倍）である。

図 3 5 は、本発明に従う電極 a 7 の充放電前のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 3 6 は、本発明に従う電極 a 8 の充放電前のゲルマニウム薄膜の状態を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 倍）である。

図 3 7 は、本発明に従う電極 a 7 のゲルマニウム薄膜の深さ方向の構成元素の濃度分布を示す図である。

図 3 8 は、本発明に従う電極 a 8 のゲルマニウム薄膜の深さ方向の構成元素の濃度分布を示す図である。

図 3 9 は、本発明に従う充放電前の電極 a 1 1 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 2 0 0 0 倍）である。

図 4 0 は、本発明に従う充放電前の電極 a 1 1 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 1 0 0 0 0 倍）である。

図 4 1 は、本発明に従う充放電前の電極 a 1 1 のシリコン薄膜を上方

から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率1000倍）である。

図42は、本発明に従う充放電後の電極a11のシリコン薄膜を上方から見た走査型電子顕微鏡写真（倍率1000倍）である。

図43は、銅箔とシリコン薄膜の界面付近を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率50万倍）である。

図44は、銅箔とシリコン薄膜の界面付近を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率100万倍）である。

図45は、電極c1における混合層の深さ方向の銅及び水素濃度分布を示す図である。

10 図46は、電極c3における混合層の深さ方向の銅及び水素濃度分布を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は
15 下記の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

（実験1）

〔負極の作製〕

基板として圧延銅箔（厚み $18\mu\text{m}$ ）を用い、原料ガスとしてシラン
20 (SiH_4) を用い、キャリアガスとして水素ガスを用いて、CVD法により銅箔の上に微結晶シリコン薄膜を形成した。具体的には、反応室中のヒーターの上に基板としての銅箔を設置し、真空排気装置により、反応室中の圧力を 1Pa 以下まで排気した。その後、原料ガスであるシラン (SiH_4) 及びキャリアガスである水素 (H_2) ガスを、原料ガス
25 導入ポートから導入し、ヒーターで基板を 180°C まで加熱した。真空排気装置により、真空度を反応圧力になるように調整し、高周波電源

で高周波を励起し、その高周波を電極より導入してグロー放電を誘起した。詳細な薄膜形成条件を表 1 に示す。なお、表 1 における流量の単位 s c c m は、0℃、1 気圧 (101.33 kPa) の 1 分間当りの体積流量 (cm³/分) であり、Standard Cubic Centimeters Per Minute

5 の略である。

表 1

項 目	成膜時
原料ガス (SiH ₄) 流量	10 s c c m
キャリアガス (H ₂) 流量	200 s c c m
基板温度	180℃
反応圧力	40 Pa
高周波電力	555 W

10 微結晶シリコン薄膜の膜厚が約 10 μm になるまで上記条件で堆積させた。これを、電子顕微鏡 (200 万倍) で観察すると微小な結晶粒からなる結晶領域の周囲に、非晶質領域が配置された状態であって、非結晶であることが確認できた。次に、得られたサンプルを直径 17 mm となるように打ち抜き、電極 a 1 を得た。電極 a 1 と同じものを 400℃ で 3 時間熱処理し、電極 a 2 とした。

15 また、比較のため、市販の単結晶シリコン粉末 (粒子径 10 μm) が 90 重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンが 10 重量部となるように混合し、これを直径 17 mm の金型でプレスし加圧成形して、ペレット状の電極 b 1 を得た。

〔正極の作製〕

出発原料として、 Li_2CO_3 及び CoCO_3 を用いて、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比が1:1となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径17mmの金型でプレスし加圧成形した後、空气中において800℃で24時間焼成し、 LiCoO_2 の焼成体を得た。これを乳鉢で平均粒子径205 μm となるまで粉砕した。

得られた LiCoO_2 粉末が80重量部、導電材としてのアセチレンブラックが10重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンが10重量部となるように混合し、直径17mmの金型でプレスし加圧成形して、ペレット状の正極を作製した。

10 [電解液の作製]

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶解して電解液を作製し、これを以下の電池の作製において用いた。

[電池の作製]

15 上記の電極a1、a2及びb1を負極として用い、上記正極及び電解液を用いて、扁平形リチウム二次電池を作製した。

図1は、作製したリチウム二次電池の断面模式図であり、正極1、負極2、セパレーター3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

20 正極1及び負極2は、セパレーター3を介して対向している。これらは正極缶4及び負極缶5が形成する電池ケース内に収納されている。正極1は、正極集電体6を介して正極缶4に接続され、負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、二次電池としての充電及び放電が可能な構造となっている。

25 電極a1を負極として用いたものを電池A1とし、電極a2を負極として用いたものを電池A2とし、電極b1を負極として用いたものを電

池 B 1 とした。

〔充放電サイクル寿命特性の測定〕

25℃において電流値 100 μ A で負極容量が 2000 mAh/g となるまで充電した後放電し、これを 1 サイクルの充放電とし、各電池について 50 サイクル目の容量維持率を測定した。なお、2000 mAh/g まで充電されなかった B 1 電池については、4.2 V まで充電した後、放電することによりサイクル試験を行った。結果を表 2 に示す。

表 2 には、各電池の負極活物質の、SIMS 測定により得られた水素濃度、ラマン分光分析による 480 cm^{-1} 近傍 / 520 cm^{-1} 近傍のピーク強度比、並びに X 線回折スペクトルと Scherrer の式により算出された結晶粒径を併せて示した。なお、電池 B 1 の結晶粒径は、粉末の粒子径とほぼ同じであると思われるので粉末の粒子径を示している。

表 2

電池	50 サイクル目の 容量維持率	水素含有量	ピーク強度比 $\left\{ \begin{array}{c} 480 \text{ cm}^{-1} \\ / \\ 520 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\}$	結晶粒径
A 1	85%	4%	0.1	1 nm
A 2	78%	0.01%	0.1	1 nm
B 1	5%	0%	0	10 μ m

表 2 に示す結果から明らかなように、本発明に従う電池 A 1 及び A 2 は、比較の電池 B 1 に比べ、著しく高い容量維持率を示している。

以上のように、微結晶シリコン薄膜を負極活物質として用いることに

より、リチウム二次電池の充放電サイクル特性が著しく改善されている。微結晶シリコン薄膜において、リチウムを吸蔵・放出する際の膨張収縮が緩和されているため、負極活物質の微粉化を抑制することができ、集電特性の悪化を抑制しているものと思われる。

5 (実験 2)

基板である集電体として電解銅箔(厚み $18\mu\text{m}$)を用いる以外は、上記実験 1 の電池 A 1 と同様にして、電解銅箔上に微結晶シリコン薄膜(厚み約 $10\mu\text{m}$)を形成して電極 a 3 を作製し、これを用いて電池 A 3 を作製した。

- 10 また、実験 1 で用いた圧延銅箔の表面をエメリー紙 # 400 または # 120 で 1 分間研磨処理した銅箔を作製し、これらの銅箔を基板である集電体として用いる以外は、上記実験 1 の電池 A 1 と同様にして、銅箔上に微結晶シリコン薄膜(厚み約 $10\mu\text{m}$)を形成して電極を作製した。エメリー紙 # 400 で研磨したものを電極 a 4 とし、エメリー紙 # 120 で研磨したものを電極 a 5 とした。これらを用いて電池 A 4 及び A 5 を上記実験 1 と同様にして作製した。

- 20 これらの電池 A 3 ~ A 5 並びに上記実験 1 で作製した電池 A 1 及び電池 B 1 について、上記実験 1 と同様の充放電サイクル条件で、充放電サイクル試験を行い、10 サイクル目の容量維持率を求めた。結果を表 3 に示す。なお、表 3 には、電池 A 1 及び電池 B 1 の集電体である銅箔及び電池 A 3 ~ A 5 の集電体である銅箔の表面粗さ R_a 及び局部山頂の平均間隔 S を併せて示す。

- 25 銅箔の表面粗さ R_a 及び局部山頂の平均間隔 S は、触針式表面形状測定器 D e k t a k S T (日本真空技術社製)を用い、測定距離を 2.0 mm に設定して測定した。表面粗さ R_a の計算は、たわみ分の補正後に行った。たわみの補正に用いた補正值は、ローパス = $200\mu\text{m}$ 、ハ

イパス＝20 μm である。表面粗さ R_a は自動計算された値であり、局部山頂の平均間隔 S はチャートから読み取った値である。

表 3

電池	10サイクル目の 容量維持率	集電体（銅箔）	
		表面粗さ R_a (μm)	平均間隔 S (μm)
A 1	97%	0.037	14
A 3	99%	0.188	11
A 4	98%	0.184	9
A 5	99%	0.223	8
B 1	20%	0.037	14

5

表3に示す結果から明らかなように、表面粗さ R_a の値が大きな銅箔を集電体として用いた電池A3～A5は、表面粗さ R_a の値が小さな銅箔を用いた電池A1に比べ、10サイクル目の容量維持率が向上していることがわかる。これは、表面粗さ R_a の値が大きな銅箔を集電体として用いることにより、集電体と活物質との密着性が向上し、リチウムを吸蔵・放出する際の活物質の膨張収縮による活物質の脱落などの構造変化の影響を低減することができるためであると思われる。

10

（実験3）

上記実験1で作製した電池A1及び上記実験2で作製した電池A3について、上記実験1と同様の充放電サイクル条件で、さらに充放電サイクル試験を行い、30サイクル目の容量維持率を求めた。結果を表4に示す。

15

表 4

電 池	30 サイクル目の容量維持率
A 1	91%
A 3	97%

表 4 に示す結果から明らかなように、30 サイクル目においても、電池 A 1 及び電池 A 3 は良好な容量維持率を示している。特に、表面粗さ
 5 Ra の値が大きな銅箔を集電体として用いた電池 A 3 が良好な容量維持率を示している。

そこで、電池 A 3 に用いた電極 a 3 のシリコン薄膜の状態を電子顕微鏡で観察した。先ず、電池に組み込む前の状態、すなわち充放電前の状態の電極 a 3 を走査型電子顕微鏡で観察した。図 2 及び図 3 は、それぞれ充放電前の電極 a 3 を示す走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。
 10 図 2 の倍率は 2000 倍であり、図 3 の倍率は 5000 倍である。

サンプルは、電極を樹脂で包埋し、これをスライスしたものを用いた。図 2 において上方端部及び下方端部に観察される層及び図 3 において上方端部に観察される層は、この包埋樹脂の層である。

15 図 2 及び図 3 において、やや明るい部分は、銅箔の部分を示しており、銅箔の上にやや暗い部分としてシリコン薄膜（厚み約 10 μm ）が形成されている。図 2 及び図 3 に示すように、銅箔の表面には凹凸が形成されており、特に凸部は錐体状になっている。そしてその上に設けられたシリコン薄膜の表面にも、銅箔の凹凸と同様の凹凸が形成されている。
 20 従って、シリコン薄膜表面の凹凸は、銅箔表面の凹凸により形成されているものと思われる。

次に、上記の 30 サイクル後の電池 A 3 から取り出した電極 a 3 につ

いて同様にして樹脂で包埋して走査型電子顕微鏡で観察した。なお、電極 a 3 は放電後に取り出した。従って、観察した電極 a 3 は放電後の状態のものである。

図 4 及び図 5 は、この放電後の電極 a 3 を示す走査型電子顕微鏡写真
5 (二次電子像) である。図 4 の倍率は 500 倍であり、図 5 の倍率は 2500 倍である。

図 4 及び図 5 に示すように、シリコン薄膜には、その厚み方向に切れ目
10 が形成され、この切れ目によって、シリコン薄膜が柱状に分離されていることがわかる。また、切れ目は厚み方向に形成されているが、面方向にはほとんど形成されておらず、柱状部分の底部は集電体である銅箔と密着していることがわかる。また、柱状部分の上方部は丸みを帯びた形状であり、充放電前のシリコン薄膜表面の凹凸の谷部から切れ目が形成されていることがわかる。

さらに、充放電後の電極 a 3 のシリコン薄膜の表面を、走査型電子顕
15 微鏡で観察した。図 6 及び図 7 はシリコン薄膜の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真 (二次電子像) であり、図 6 の倍率は 1000 倍、図 7 の倍率は 5000 倍である。図 8 及び図 9 は、シリコン薄膜の表面をやや斜め方向から観察した走査型電子顕微鏡写真 (二次電子像) であり、図 8 の倍率は 1000 倍、図 9 の倍率は 5000 倍である。

20 図 6 ~ 図 9 に示すように、シリコン薄膜の柱状部分の周りには切れ目が形成されており、隣接する柱状部分との間に隙間が設けられている。このため、充電の際シリコン薄膜がリチウムを吸蔵し、柱状部分が膨張してその体積が増加しても、柱状部分の周囲に形成れた隙間により、この体積増加を吸収することができるものと思われる。また、放電の際にはシリコン薄膜の柱状部分がリチウムを放出し収縮するため、再び体積
25 が減少し、柱状部分の周りに隙間が形成されるものと思われる。このよ

うなシリコン薄膜の柱状構造により、充放電の際の活物質の膨張収縮により生ずる応力を緩和し、活物質であるシリコン薄膜の集電体からの脱落を防ぐことができるものと思われる。

また、シリコン薄膜に切れ目が形成され、柱状に分離されることにより、電解液との接触面積が大幅に増加する。また、柱状部分がほぼ同程度の大きさでそれぞれ形成されているので、リチウムの吸蔵・放出を伴う充放電反応が活物質薄膜内において効率的になされるものと思われる。

また、図 4 及び図 5 に示すように、シリコン薄膜の各柱状部分は集電体と密着しているので、活物質が集電体に良好な状態で電氣的に接続されており、充放電反応を効率的に行うことができるものと思われる。

また、図 6 ～図 9 に示すように、柱状部分の上方部は丸みを帯びた形状を有している。従って、電流の集中が生じ難く、リチウム金属の析出反応等を生じ難い電極構造となっている。

図 10 は、銅箔上に形成されたシリコン薄膜に切れ目が形成され、柱状に分離される工程を示す模式的断面図である。

図 10 (a) に示すように、銅箔 10 の表面 10 a には、凹凸が形成されている。このような凹凸は、表面粗さ R a の値が大きな銅箔程、より大きな凹凸となる。

図 10 (b) は、銅箔 10 の凹凸が形成された表面 10 a の上に、非結晶シリコン薄膜 11 を堆積した状態を示している。シリコン薄膜 11 の表面 11 a は、銅箔 10 の表面 10 a の凹凸の影響を受け、銅箔 10 の表面 10 a の凹凸と同様の凹凸を有している。充放電前においては、図 10 (b) に示すように、シリコン薄膜 11 は連続した薄膜である。このような状態で、充電を行うと、シリコン薄膜 11 中にリチウムが吸蔵され、シリコン薄膜 11 の体積が膨張する。このときのシリコン薄膜 11 の膨張は、薄膜の面方向及び厚み方向に共に生じるものと思われる

が、その詳細は明らかでない。次に、放電反応の際には、シリコン薄膜 11 からリチウムが放出され、体積が収縮する。このとき、シリコン薄膜 11 内では引っ張り応力が生じる。このような応力は、おそらくシリコン薄膜 11 の表面 11 a の凹凸の谷部 11 b に集中し、このため、図 5 10 (c) に示すように、谷部 11 b を起点として、厚み方向に切れ目 12 が形成されるものと思われる。このように形成された切れ目 12 により、応力が開放され、シリコン薄膜 11 が銅箔 10 から剥離することなく、シリコン薄膜 11 が収縮するものと思われる。

10 以上のようにして柱状に分離されたシリコン薄膜は、その後の充放電サイクルにおいても、上述のように、柱状部分の周りに形成された隙間により、活物質の膨張収縮が緩和されるため、活物質が集電体から剥離することなく充放電サイクルを繰り返すことができるものと思われる。

さらに、上記シリコン薄膜に切れ目が形成されるメカニズムについて検討するため、電解銅箔上に膜厚約 10 μ m の微結晶シリコン薄膜を形成した電極 a 3 について透過型電子顕微鏡で観察した。図 11 は、充放電前の電極 a 3 の断面を示す透過型電子顕微鏡写真（倍率 12500 倍）である。観察したサンプルは、電極を樹脂で包埋し、これをスライスしたものを用いた。

図 13 は、図 11 に示す透過型電子顕微鏡写真を模式的に示す図である。図 11 に示す透過型電子顕微鏡写真においては、図 13 に示すように電解銅箔 10 の表面 10 a 上に、シリコン薄膜 11 が形成されている。なお、透過型電子顕微鏡写真においては、シリコン薄膜 11 は銅箔 10 よりも明るい部分として示されている。図 11 に示されたシリコン薄膜 11 を観察すると、シリコン薄膜 11 の表面 11 a の凹凸の谷部 11 b と、銅箔 10 の表面 10 a の凹凸の谷部 10 b を結ぶ領域により明るい部分が観察される。図 13 においては、この明るい部分を A、B 及び C

として一点鎖線で図示している。特にAで示す領域において明るい部分がより明確に観察されている。これらの領域は、シリコン薄膜11において密度が低い領域、すなわち低密度領域であると考えられる。この低密度領域についてさらに詳細に観察するため、電極a3と同様の条件で

5 電解銅箔上に膜厚約2 μ mの微結晶シリコン薄膜を形成した電極a6を作製した。

図12は、この電極a6を上記と同様にして透過型電子顕微鏡で観察した時の透過型電子顕微鏡写真である。図12において、倍率は25000倍である。図14は、図12に示す透過型電子顕微鏡写真を模式的

10 に示す図である。図12から明らかなように、電極a6においても、シリコン薄膜11の表面11aの凹凸の谷部11bと、銅箔10の表面10aの凹凸の谷部10bを結ぶ領域Dにおいて低密度領域が観察される。さらに詳細に図12の写真を観察すると、図14において矢印で示す方向に延びる微細な筋がシリコン薄膜11中に観察される。この筋は、お

15 そらくシリコン薄膜の成長に伴って形成されるものと考えられる。従って、シリコン薄膜11は、銅箔10の表面10aに対し略垂直方向に成長するものと考えられる。そして、このような方向に成長するシリコン薄膜の層は、隣接する銅箔表面の傾斜面上に堆積し成長する層と領域Dの部分で互いにぶつかり合い、この結果として領域Dの部分に低密度領域が形成されるものと考えられる。このようなシリコン薄膜層のぶつかり

20 合いが薄膜形成完了まで続き、低密度領域がシリコン薄膜の表面まで引き続き形成されるものと思われる。

図15は、電極a3の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真(二次電子像)である。図15に示す電極a3は充放電前の状態のもの

25 である。図15の倍率は1000倍である。図15において、明るい部分はシリコン薄膜表面の凸部であり、その周囲の暗い部分はシリコン薄

膜表面の谷部である。図 1 5 に示すように、シリコン薄膜表面の谷部は網目状に連なっている。従って、シリコン薄膜における上記低密度領域は、面方向に網目状に連なって形成されていることがわかる。このような網目状の低密度領域は、図 1 1 及び図 1 3 に示すように、さらに集電体に向かって厚み方向に延びている。なお、図 1 5 における暗い部分が切れ目（空隙）でないことは、図 2 及び図 3 に示す走査型電子顕微鏡写真において厚み方向に切れ目（空隙）が観察されないことから明らかである。

図 1 6 は、充放電前の状態の電極 a 6 の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、倍率は 1 0 0 0 倍である。図 1 6 から明らかなように、電極 a 6 においても谷部が網目状に連なっており、従って低密度領域が面方向に網目状に連なっていることがわかる。

図 1 7 は、電極 a 6 におけるシリコン薄膜の深さ方向での構成元素の濃度分布を示す図である。構成元素の濃度分布は、S I M S により、 O_2^+ をスパッタ源に用いて、銅元素 ($^{63}Cu^+$) 及びシリコン元素 (Si^{2+}) の濃度を測定することにより行った。図 1 7 において横軸はシリコン薄膜表面からの深さ (μm) を示しており、縦軸は各構成元素の強度（カウント数）を示している。

図 1 7 から明らかなように、集電体近傍ではシリコン薄膜に集電体の成分である銅 (Cu) が拡散しており、シリコン薄膜の表面に近くにつれて集電体の成分である銅 (Cu) の濃度が減少していることがわかる。また、銅 (Cu) の濃度が連続的に変化していることから、銅 (Cu) が拡散している領域においては、シリコンと銅の金属間化合物ではなく、シリコンと銅の固溶体が形成されていることがわかる。

以上のことを考慮すると、充放電によるシリコン薄膜の膨張収縮によりシリコン薄膜に厚み方向の切れ目が形成されるメカニズムは以下の通

りであると考えられる。すなわち、図 10 を参照して説明したように、シリコン薄膜の体積の膨張収縮により生じる応力は、シリコン薄膜表面の凹凸の谷部に集中するとともに、この谷部から下方の集電体に向かって低密度領域が予め存在しており、この低密度領域が機械的強度の低い部分であることから、この低密度領域に沿って切れ目（空隙）が形成されるものと思われる。

さらに図 17 に示すように、シリコン薄膜中には、集電体の成分である銅元素が拡散しており、しかも集電体近傍では銅の濃度が高く、シリコン薄膜表面に近づくにつれて銅の濃度が減少する濃度勾配を有している。従って、集電体近傍ではリチウムと反応しない銅の濃度が高くなり、リチウムと反応するシリコンの濃度が小さくなっている。このため、集電体近傍ではリチウムの吸蔵・放出が少なく、従ってシリコン薄膜の膨張収縮が相対的に小さくなると考えられる。このため、集電体近傍のシリコン薄膜に生じる応力が小さくなり、集電体近傍では、シリコン薄膜が集電体から剥離あるいは脱離するような切れ目（空隙）が生じにくく、シリコン薄膜の柱状部分の底部は集電体との密着状態を保つことができるものと考えられる。

以上のようにして形成される切れ目によって柱状に分離されたシリコン薄膜は、充放電サイクルにおいても、集電体と強固に密着しており、かつ柱状部分の周りに形成された隙間により、充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮が緩和されるため、優れた充放電サイクル特性が得られるものと考えられる。

（実験 4）

〔電極 a 7 の作製〕

基板である集電体として、電極 a 3 に用いたのと同様の電解銅箔を用い、この上に RF スパッタリング法により非晶質ゲルマニウム薄膜（厚

み約 $2\ \mu\text{m}$) を形成して電極 a 7 を作製した。

薄膜形成条件は、ターゲット：ゲルマニウム、スパッタガス (Ar) 流量： $100\ \text{sccm}$ 、基板温度：室温 (加熱なし)、反応圧力 $0.1\ \text{Pa}$ 、高周波電力 $200\ \text{W}$ とした。

- 5 得られたゲルマニウム薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 $274\ \text{cm}^{-1}$ 近傍のピークは検出されたが、 $300\ \text{cm}^{-1}$ 近傍のピークは検出されなかった。このことから、得られたゲルマニウム薄膜は非晶質ゲルマニウム薄膜であることが確認された。

〔電極 a 8 の作製〕

- 10 電極 a 7 の集電体と同様の電解銅箔を用いて、この上に蒸着法により非晶質ゲルマニウム薄膜 (厚み約 $2\ \mu\text{m}$) を形成して電極 a 8 を作製した。

- 具体的には、図 18 に示す構成の装置を用い、ゲルマニウム薄膜を基板上に形成した。図 18 を参照して、ECR プラズマ源 21 には、プラズマ発生室 22 が設けられており、プラズマ発生室 22 にマイクロ波電力 25 及び Ar ガス 26 が供給される。プラズマ発生室 22 にマイクロ波電力 25 が供給されると、Ar プラズマが発生する。この Ar プラズマ 23 をプラズマ発生室 22 から引き出し、基板 20 に照射する。基板 20 の下方には、電子ビーム (EB) ガン 24 が設けられており、電子ビームガン 24 からの電子ビームにより、ゲルマニウム薄膜を基板 20 上に堆積することができる。

- 基板である電解銅箔上にゲルマニウム薄膜を堆積する前に、Ar プラズマを基板上に照射し前処理を行った。反応室内の真空度を約 $0.05\ \text{Pa}$ (約 $5 \times 10^{-4}\ \text{Torr}$) とし、Ar ガス流量を $40\ \text{sccm}$ とし、供給するマイクロ波電力を $200\ \text{W}$ として Ar プラズマを基板上に照射した。Ar プラズマを照射する際、基板に $-100\ \text{V}$ のバイアス電

圧を印加した。15分間Arプラズマを照射し、前処理を行った。

次に、電子ビームガンにより、蒸着速度1nm/秒(10Å/秒)で、基板上にゲルマニウム薄膜を堆積させた。基板温度は室温(加熱なし)とした。

- 5 得られたゲルマニウム薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、電極a7と同様に、非晶質ゲルマニウム薄膜であることが確認された。

〔電極b2の作製〕

- 平均粒子径が10μmのゲルマニウム粉末を用い、ゲルマニウム粉末が80重量部、導電材としてのアセチレンブラックが10重量部、結着
10 剤としてのポリテトラフルオロエチレンが10重量部となるように混合し、これを直径17mmの金型でプレスして加圧成形し、ペレット状の電極b2を作製した。

〔電池の作製〕

- 上記の電極a7、a8及びb2を負極として用い、それ以外は実験1
15 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。電極a7を負極として用いたものを電池A7とし、電極a8を負極として用いたものを電池A8とし、電極b2を負極として用いたものを電池B2とした。

〔充放電サイクル特性の評価〕

- 上記各電池について、25℃にて、0.1mAの電流で充電電圧が4.
20 2Vとなるまで充電した後、充電電圧が2.75Vとなるまで放電し、これを1サイクルの充放電とし、10サイクル目の容量維持率を測定した。測定結果を表5に示す。

表 5

電 池	10 サイクル目の容量維持率
A 7	96%
A 8	93%
B 2	39%

表 5 から明らかなように、集電体上にゲルマニウム薄膜を形成した本発明の電極を負極として用いた電池 A 7 及び電池 8 は、ゲルマニウム粉末を負極材料として用いた電池 B 2 に比べ、非常に良好な容量維持率を示している。

〔電子顕微鏡による観察〕

図 19 及び図 20 は、充放電前の状態の電極 a 7 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（反射電子像）である。図 19 の倍率は 2000 倍であり、図 20 の倍率は 10000 倍である。

サンプルは、電極を樹脂で包埋し、これをスライスしたものを用いた。図 19 において上方端部及び下方端部に観察される層及び図 20 において上方端部に観察される層は、この包埋樹脂の層である。

図 19 及び図 20 において、明るい部分は、銅箔及びゲルマニウム薄膜であり、明るい部分の表面の薄い層がゲルマニウム薄膜であり、その下が銅箔である。銅箔の表面には凹凸が形成されており、その上に設けられたゲルマニウム薄膜の表面にも、銅箔の凹凸と同様の凹凸が形成されている。従って、ゲルマニウム薄膜表面の凹凸は銅箔表面の凹凸により形成されたものと思われる。

図 20 において、銅箔の左端の谷部上のゲルマニウム薄膜の領域には、

薄膜の厚み方向に延びる暗い部分が観察される、この部分は、ゲルマニウム薄膜において密度の低い領域、すなわち低密度領域であると思われる。

図 2 1 及び図 2 2 は、充放電前の電極 a 8 の断面を示す走査型電子顕
5 微鏡写真（反射電子像）である。図 2 1 の倍率は 2 0 0 0 倍であり、図 2 2 の倍率は 1 0 0 0 0 倍である。サンプルは、図 1 9 及び図 2 0 に示す電極 a 7 と同様に、樹脂によって包埋されている。

図 2 1 及び図 2 2 において、明るい部分は銅箔の部分を示しており、銅箔の上にやや暗い部分としてゲルマニウム薄膜（厚み約 $2 \mu\text{m}$ ）が形
10 成されている。電極 a 8 においても、電極 a 7 と同様に、ゲルマニウム薄膜の表面に銅箔と同様の凹凸が形成されている。

図 2 3 及び図 2 4 は、10 サイクル後の電池 A 7 から取り出した電極 a 7 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（反射電子像）である。また、
図 2 5 及び図 2 6 は、10 サイクル後の電池 A 8 から取り出した電極 a
15 8 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（反射電子像）である。いずれのサンプルも、電極を樹脂で包埋し、これをスライスしたものを用いている。図 2 3 及び図 2 5 の倍率は 5 0 0 倍であり、図 2 4 及び図 2 6 の倍率は 2 5 0 0 倍である。

図 2 3 ～図 2 6 において、ゲルマニウム薄膜の表面に観察される白い
20 部分は、包埋樹脂に埋め込む際にゲルマニウム薄膜の表面にコートした金である。このように金でコートする理由は、ゲルマニウム薄膜と樹脂との反応を防ぐこと及び樹脂とゲルマニウム薄膜との境界を明確にするためである。

図 2 3 ～図 2 6 から明らかなように、ゲルマニウム薄膜の場合にも、
25 シリコン薄膜と同様に、充放電によって、薄膜の厚み方向に切れ目が形成され、この切れ目によって、薄膜が柱状に分離されていることがわか

る。また、集電体である銅箔とゲルマニウム薄膜とのコントラストの差があまりないため、その境界がわかりにくくなっているが、注意深く観察すれば、集電体の凸部に柱状のゲルマニウム薄膜が存在しており、ゲルマニウム薄膜が集電体に密着していることがわかる。

- 5 シリコン薄膜の場合と異なり、ゲルマニウム薄膜の場合は、横方向にも切れ目が観察されているが、このような切れ目は、断面観察のためにゲルマニウム薄膜を研磨した際に発生した可能性がある。

また、ゲルマニウム薄膜の場合、柱状部分の間の切れ目（空隙）の幅がシリコン薄膜に比べ大きくなっている。これは、充放電後の柱状部分
10 の高さが約 $6\ \mu\text{m}$ であり、充放電前の膜厚 $2\ \mu\text{m}$ の3倍程度に高くなっていることから、充電によってリチウムを吸蔵し膨張した薄膜が、放電によって収縮する際、横方向、すなわち面方向に主に収縮し、厚み方向の収縮率が小さいため、柱状部分の間の切れ目（隙間）の幅が大きくなることによるものと思われる。

- 15 図27及び図28は、充放電後の電極a7のゲルマニウム薄膜の表面を、上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、図27の倍率は1000倍、図28の倍率は5000倍である。図29及び図30は、充放電後の電極a7のゲルマニウム薄膜の表面をやや斜め方向から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、図29
20 の倍率は1000倍、図30の倍率は5000倍である。

図31及び図32は、充放電後の電極a8のゲルマニウム薄膜の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、図31の倍率は1000倍、図32の倍率は5000倍である。図33及び図34は、充放電後の電極a8のゲルマニウム薄膜の表面をやや斜め方向から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）であり、図33の
25 倍率は1000倍、図34の倍率は5000倍である。

図 2 7 ~ 図 3 4 に示すように、ゲルマニウム薄膜の柱状部分の周りには切れ目（空隙）が形成されており、隣接する柱状部分との間に隙間が設けられている。このため、上述のシリコン薄膜と同様に、充放電の際の活物質の膨張収縮を緩和することができるものと思われる。

5 図 3 5 は、充放電前の電極 a 7 のゲルマニウム薄膜の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 3 6 は、充放電前の電極 a 8 のゲルマニウム薄膜の表面を上方から観察した走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 3 5 及び図 3 6 の倍率は、1 0 0 0 倍である。

10 図 3 5 及び図 3 6 に示すように、ゲルマニウム薄膜の表面には、下地の電解銅箔の凹凸に沿った凹凸が形成されている。ゲルマニウム薄膜の谷部は網目状に連なっている。このような谷部の厚み方向に沿って切れ目（空隙）が形成され、ゲルマニウム薄膜の柱状部分が形成されることがわかる。

15 [SIMS による深さ方向の濃度分布の分析]

図 3 7 は、電池に組み込む前、すなわち充放電前の電極 a 7 における深さ方向の構成元素の濃度分布を示す図である。図 3 8 は、同様に、充放電前の電極 a 8 における深さ方向の構成元素の濃度分布を示す図である。構成元素の濃度分布は、二次イオン質量分析（SIMS）により、
20 O_2^+ をスパッタ源に用いて、銅元素（ $^{63}Cu^+$ ）及びゲルマニウム元素（ $^{73}Ge^+$ ）の濃度を、薄膜表面から深さ方向に測定することにより行った。横軸はゲルマニウム薄膜の表面からの深さ（ μm ）を示しており、縦軸は各構成元素の強度（カウント数）を示している。

図 3 7 及び図 3 8 から明らかなように、集電体近傍では、ゲルマニウム
25 ム薄膜に集電体成分である銅（Cu）が拡散しており、ゲルマニウム薄膜の表面に近づくにつれて集電体成分である銅（Cu）が減少している

ことがわかる。

以上のように、ゲルマニウム薄膜中には、集電体の成分である銅元素が拡散しており、しかも集電体近傍では銅の濃度が高く、ゲルマニウム薄膜表面に近づくにつれて銅の濃度が減少する濃度勾配を有している。

- 5 従って、集電体近傍ではリチウムと反応しない銅の濃度が高くなり、リチウムと反応するゲルマニウムの濃度が小さくなっている。このため、集電体近傍ではリチウムの吸蔵・放出が少なく、従ってゲルマニウム薄膜の膨張収縮が相対的に小さくなると考えられる。このため、集電体近傍のゲルマニウム薄膜に生じる応力が小さくなり、集電体近傍では、ゲルマニウム薄膜が集電体から剥離あるいは脱離するような切れ目（空隙）が生じにくく、ゲルマニウム薄膜の柱状部分の底部は集電体と密着状態を保つことができるものと考えられる。
- 10

- 以上のように、柱状に分離されたゲルマニウム薄膜は、充放電サイクルにおいても、集電体と強固に密着しており、かつ柱状部分の周りに形成された隙間により、充放電サイクルに伴う薄膜の膨張収縮が緩和されるため、優れた充放電サイクル特性が得られるものと考えられる。
- 15

（実験 5）

〔電極 a 9 の作製〕

- 基板である集電体として電解銅箔（厚み $18 \mu\text{m}$ ）を用い、RF スパッタリング法によりこの電解銅箔の上にシリコン薄膜を形成した。スパッタリングの条件は、スパッタガス（Ar）流量： 100 sccm 、基板温度：室温（加熱なし）、反応圧力： 0.1 Pa ($1.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$)、高周波電力： 200 W の条件とした。シリコン薄膜は、その厚みが約 $2 \mu\text{m}$ となるまで堆積させた。
- 20

- 25 得られたシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 480 cm^{-1} 近傍のピークは検出されたが、 520 cm^{-1} 近傍のピーク

は検出されなかった。このことから、得られたシリコン薄膜は非晶質シリコン薄膜であることがわかる。

この非晶質シリコン薄膜を形成した電解銅箔を $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の大きさに切り出し、電極 a 9 を作製した。

- 5 用いた電解銅箔の表面粗さ R_a 及び局部山頂の平均間隔 S を、触針式表面形状測定器 $\text{Dektak}^{\text{TM}}\text{ST}$ （日本真空技術社製）を用い、測定距離を 2.0 mm に設定して測定した。表面粗さ R_a は $0.188\text{ }\mu\text{m}$ であり、局部山頂の平均間隔 S は $11\text{ }\mu\text{m}$ であった。

〔電極 a 10 の作製〕

- 10 基板である集電体として、上記電極 a 9 の作製に用いた電解銅箔と同じものを用い、シリコン薄膜の厚みを約 $2\text{ }\mu\text{m}$ とする以外は、上記実験 1 の電極 a 1 と同じ条件でシリコン薄膜を電解銅箔上に形成し、上記電極 a 9 と同様にして電極 a 10 を作製した。

- 15 得られたシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 480 cm^{-1} 近傍のピークと、 520 cm^{-1} 近傍のピークの両方が検出された。従って、得られたシリコン薄膜は微結晶シリコン薄膜である。

〔比較電極 b 3 の作製〕

- 20 基板である集電体として、上記実験 1 において用いた圧延銅箔を用い、電極 a 9 の作製と同様に、RF スパッタリング法により非晶質シリコン薄膜（厚み約 $2\text{ }\mu\text{m}$ ）を形成した。

- 25 次に、得られた非晶質シリコン薄膜に対し、 650°C 、1 時間のアニール処理を施した。アニール処理後のシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 480 cm^{-1} 近傍のピークが消失し、 520 cm^{-1} 近傍のピークのみが検出された。従って、アニール処理により多結晶シリコン薄膜が形成されていることが確認された。

この圧延銅箔上に形成された多結晶シリコン薄膜を用いて、上記電極

a 9と同様にして電極 b 3を作製した。

圧延銅箔について、上記と同様にして表面粗さ R a 及び局部山頂の平均間隔 S を測定したところ、表面粗さ R a は $0.037 \mu\text{m}$ であり、局部山頂の平均間隔 S は $14 \mu\text{m}$ であった。

5 [充放電特性の測定]

上記で得られた電極 a 9、電極 a 10 及び電極 b 3 を作用極として用い、対極及び参照極を金属リチウムとした試験セルを作製した。電解液としては、上記実験 1 で作製したものと同一ものを用いた。なお、単極の試験セルでは作用極の還元を充電とし、酸化を放電としている。

10 上記の各試験セルを、 25°C にて、 0.5 mA の定電流で、参照極を基準とする電位が 0 V に達するまで充電した後、 2 V に達するまで放電を行った。これを 1 サイクルの充放電とし、1 サイクル目及び 5 サイクル目の放電容量及び充放電効率を測定した。結果を表 6 に示す。

15

表 6

			電極 a 9	電極 a 10	電極 b 3
基板			電解銅箔	電解銅箔	圧延銅箔
シリコン薄膜の厚み			2 μ m	2 μ m	2 μ m
アニール処理			なし	なし	650℃、 1時間
シリコン薄膜の結晶性			非晶質	微結晶	多結晶
充 放 電 特 性	1 サイ クル 目	放電容量 (mAh/g)	3980	4020	1978
		充放電効率 (%)	100	96	83
	5 サイ クル 目	放電容量 (mAh/g)	3990	4020	731
		充放電効率 (%)	100	100	75

表 6 に示す結果から明らかなように、本発明に従い非晶質シリコン薄膜を電極活物質とした電極 a 9 及び微結晶シリコン薄膜を電極活物質とした電極 a 10 は、多結晶シリコン薄膜を電極活物質とした比較電極 b 3 に比べ、高い放電容量を示すと共に、5 サイクル目においても良好な充放電効率を示している。

(実験 6)

<実施例 1～7 及び比較例 1～2>

10 [集電体の作製]

基板となる集電体として、表 7 に示すサンプル 1～4 を用いた。サンプル 1 は、電極 b 3 において集電体として用いた圧延銅箔と同様のものである。サンプル 2～4 は、圧延銅箔の表面を、エメリーペーパーの #100、#400、#1000 で研磨して粗面化した後、純水で洗浄し

乾燥させたものである。

表 7

サンプルNo.	1	2	3	4
銅箔厚み (μm)	18	18	18	18
表面粗さ R_a (μm)	0.037	0.1	0.18	1

- 5 上記の銅箔を基板として用い、表8～表10に示す条件で、RFアルゴンスパッタリング装置を用いて、基板上にシリコン薄膜を堆積させた。比較例2については、薄膜形成後、熱処理（アニール処理）を行った。なお、実施例1～7及び比較例1については、薄膜形成前に基板に対して前処理を行った。前処理は、別に設けたプラズマ源で、ECRアルゴンプラズマを発生させ、マイクロ波電力200W、アルゴンガス分圧0.06Paで10分間、基板に照射することにより行った。

シリコン薄膜について、ラマン分光分析を行い、結晶性を同定した。結果を表8～表10に示す。

〔充放電特性の測定〕

- 15 実施例1～7及び比較例1～2の銅箔上に形成されたシリコン薄膜を、2cm×2cmの大きさに切り出し、上記実験5と同様にして、試験セルを作製した。各試験セルについて、上記実験5と同様にして充放電試験を行い、1サイクル目、5サイクル目、及び20サイクル目の放電容量及び充放電効率を測定した。結果を表8～表10に示す。

表 8

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
基 板	基板の種類	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル3
	表面粗さ R a	0.1	0.18	1	0.18
	基板厚み	18 μ m	18 μ m	18 μ m	18 μ m
薄膜形成条件	シリコン薄膜厚み	2 μ m	2 μ m	2 μ m	2 μ m
	厚膜形成法	スパッタ	スパッタ	スパッタ	スパッタ
	スパッタガス	アルゴン	アルゴン	アルゴン	アルゴン
	A r 流量	100sccm	100sccm	100sccm	100sccm
	ターゲット	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶
	スパッタ雰囲気	0.10Pa	0.10Pa	0.10Pa	0.10Pa
	スパッタ電力	200W	200W	200W	200W
	基板温度	20℃	20℃	20℃	200℃
	前処理	有り	有り	有り	有り
	スパッタ時間	2時間	2時間	2時間	2時間
	熱処理	なし	なし	なし	なし
熱処理条件	熱処理時間	—	—	—	—
結晶性同定	ラマン480cm ⁻¹	有り	有り	有り	有り
	ラマン520cm ⁻¹	なし	なし	なし	なし
	結晶性	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質
1 サイクル目	放電容量(mAh/g)	3980	3978	3975	3980
	充放電効率(%)	100	100	100	100
5 サイクル目	放電容量(mAh/g)	3990	3981	3980	3990
	充放電効率(%)	100	100	100	100
20 サイクル目	放電容量(mAh/g)	3990	3980	3981	3990
	充放電効率(%)	100	100	100	100

表 9

		実施例 5	実施例 6	実施例 7
基 板	基板の種類	サンプル3	サンプル3	サンプル3
	表面粗さ R _a	0.18	0.18	0.18
	基板厚み	18 μ m	18 μ m	18 μ m
薄膜形成条件	シリコン薄膜厚み	2 μ m	2 μ m	2 μ m
	厚膜形成法	スパッタ	スパッタ	スパッタ
	スパッタガス	アルゴン	アルゴン	アルゴン
	Ar 流量	100sccm	100sccm	100sccm
	ターゲット	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶
	スパッタ雰囲気	0.10Pa	1.0Pa	10Pa
	スパッタ電力	200W	200W	200W
	基板温度	50℃	20℃	20℃
	前処理	有り	有り	有り
	スパッタ時間	2時間	1.5時間	2.5時間
熱処理条件	熱処理	なし	なし	なし
	熱処理時間	—	—	—
結晶性同定	ラマン480cm ⁻¹	有り	有り	有り
	ラマン520cm ⁻¹	なし	なし	なし
	結晶性	非晶質	非晶質	非晶質
1 サイクル目	放電容量(mAh/g)	4060	3585	2500
	充放電効率(%)	100	100	100
5 サイクル目	放電容量(mAh/g)	4060	3592	2505
	充放電効率(%)	100	100	100
20 サイクル目	放電容量(mAh/g)	4060	3590	2505
	充放電効率(%)	100	100	100

表 10

		比較例 1	比較例 2
基 板	基板の種類	サンプル3	サンプル1
	表面粗さ R a	0.18	0.037
	基板厚み	18 μ m	18 μ m
薄膜形成条件	シリコン薄膜厚み	2 μ m	2 μ m
	厚膜形成法	スパッタ	スパッタ
	スパッタ材料	アルゴン	アルゴン
	A r 流量	100sccm	100sccm
	ターゲット	99.999% Si単結晶	99.999% Si単結晶
	スパッタ雰囲気	0.10Pa	0.10Pa
	スパッタ電力	200W	200W
	基板温度	450°C	20°C
	前処理	有り	なし
	スパッタ時間	2時間	2時間
	熱処理条件		
熱処理条件	熱処理	なし	650°C
	熱処理時間	—	1 時間
結晶性同定	ラマン480cm ⁻¹	なし	なし
	ラマン520cm ⁻¹	有り	有り
	結晶性	多結晶	多結晶
1 サイクル目	放電容量(mAh/g)	1250	1978
	充放電効率(%)	81	83
5 サイクル目	放電容量(mAh/g)	900	731
	充放電効率(%)	75	75
20サイクル目	放電容量(mAh/g)	700	350
	充放電効率(%)	69	59

表 8 ～ 表 1 0 に示す結果から明らかなように、本発明に従い非晶質シリコン薄膜を電極活物質とした実施例 1 ～ 7 においては、多結晶シリコン薄膜を電極活物質とした比較例 1 ～ 2 に比べ、高い放電容量が得られるとともに、良好な充放電サイクル特性が得られている。

5 (実験 7)

電解銅箔（厚み $18 \mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a = 0.188 \mu\text{m}$ 、平均間隔 $S = 6 \mu\text{m}$ ）の上に、RF スパッタリング法により非晶質シリコン薄膜（厚み約 $3 \mu\text{m}$ ）を形成して電極 a 1 1 を作製した。なお、薄膜形成条件は、ターゲット：単結晶シリコン、スパッタガス（Ar）流量：100 sccm、基板温度：室温（加熱なし）、反応圧力：0.1 Pa、高周波電力：200 W とした。

得られたシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、 480 cm^{-1} 近傍のピークは検出されたが、 520 cm^{-1} 近傍のピークは検出されなかった。このことから、得られたシリコン薄膜は非晶質シリコン薄膜であることがわかる。

得られた電極 a 1 1 を用い、上記実験 1 と同様にして電池 A 1 1 を作製し、上記実験 1 と同様の充放電サイクル条件で、充放電サイクル試験を行い、30 サイクル目の容量維持率を求めた。結果を表 1 1 に示す。なお、表 1 1 には、電池 A 1 及び電池 A 3 の結果も併せて示す。

表 1 1

電 池	30 サイクル目の容量維持率
A 1	91%
A 3	97%
A 1 1	97%

表 1 1 に示す結果から明らかなように、スパッタリング法により形成した非晶質シリコン薄膜を活物質として用いた電池 A 1 1 も、微結晶シリコン薄膜を活物質として用いた電池 A 1 及び A 3 と同様に、良好な容量維持率を示している。

- 5 電極 a 1 1 のシリコン薄膜の状態を電子顕微鏡で観察した。まず、充放電前の状態の電極 a 1 1 の断面を走査型電子顕微鏡で観察した。図 3 9 及び図 4 0 は、それぞれ充放電前の電極 a 1 1 の断面を示す走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 3 9 の倍率は 2 0 0 0 倍であり、図 4 0 の倍率は 1 0 0 0 0 倍である。なお、サンプルは図 2 及び図 3 の
- 10 サンプルと同様に、電極を樹脂で包埋し、これをスライスしたものを用いた。

- 図 3 9 及び図 4 0 において、やや明るい部分は、電解銅箔の部分を示しており、銅箔の上にやや暗い部分としてシリコン薄膜（厚み約 3 μ m）が示されている。図 3 9 及び図 4 0 に示すように、電解銅箔の表面には
- 15 凹凸が形成されており、凸部は錐体状の形状を有している。その上に設けられたシリコン薄膜の表面にも、銅箔の凹凸と同様の凹凸が形成されており、凸部は錐体状の形状を有している。従って、シリコン薄膜表面の凹凸は、銅箔表面の凹凸により形成されている。

- 図 4 1 は、電極 a 1 1 のシリコン薄膜の表面を示す走査型電子顕微鏡
- 20 写真（二次電子像）であり、倍率は 1 0 0 0 倍である。図 4 1 に示すように、シリコン薄膜の表面には、多数の凸部が形成されている。この凸部は、図 3 9 及び図 4 0 に示すように、銅箔表面の凸部に対応して形成されている。

- 図 4 2 は、上記充放電試験の 3 0 サイクル後の電池 A 1 1 から取り出
- 25 した電極 a 1 1 のシリコン薄膜の表面を示す走査型電子顕微鏡写真（二次電子像）である。図 4 2 に示す写真の倍率は 1 0 0 0 倍である。

図 4 2 に示すように、シリコン薄膜には、その厚み方向に切れ目（隙間）が形成され、この切れ目（隙間）によって、シリコン薄膜が柱状に分離されている。図 6 ～図 9 に示すシリコン薄膜では、柱状部分が薄膜表面の 1 つの凸部を含むように切れ目が形成されているのに対し、図 4 5 2 に示すシリコン薄膜では、柱状部分が薄膜表面の複数の凸部を含むように切れ目が形成されていることがわかる。また、切れ目（隙間）の幅も、図 6 ～図 9 に示すシリコン薄膜に比べ大きいことがわかる。

電池 A 1 1 は、電池 A 3 と同様の良好な容量維持率を示している。従って、図 4 2 に示すように、薄膜表面の複数の凸部を含むように柱状部分が形成される場合であっても、柱状部分の周りに形成された隙間により、活物質の膨張収縮が緩和されるため、活物質が集電体から剥離することなく、充放電サイクルを繰り返すことができるものと思われる。

（実験 8）

実験 1 における電極 a 1 を作製したのと同じの薄膜形成条件で、圧延銅箔及び電解銅箔（厚み $18 \mu\text{m}$ ）の上にそれぞれ膜厚約 $2 \mu\text{m}$ の微結晶シリコン薄膜を形成した。次に、得られたサンプルを直径 17mm となるように打ち抜き、圧延銅箔上に形成したものを電極 c 1 とし、電解銅箔上に形成したものを電極 c 3 とした。電極 c 1 及び電極 c 3 と同じものを実験 1 における電極 a 2 と同様に 400°C で 3 時間熱処理し、それぞれ電極 c 2 及び電極 c 4 とした。

上記の電極 c 1 ～ c 4 を負極として用いる以外は、上記実験 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、電池 C 1 ～ C 4 とした。これらの電池について、上記実験 1 と同様にして充放電サイクル寿命特性を測定した。また、実験 1 と同様に、各電極のシリコン薄膜の水素含有量、ラマン分光分析におけるピーク強度比（ $480 \text{cm}^{-1} / 520 \text{cm}^{-1}$ ）、及び結晶粒径を測定し、結果を表 1 2 に示した。

表 1 2

電池	50サイクル目の 容量維持率	水素含有量	ピーク強度比 $\left\{ \begin{array}{c} 480 \text{ cm}^{-1} \\ \diagup \\ 520 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\}$	結晶粒径
C 1	90%	4%	0.1	1 nm
C 2	85%	0.01%	0.1	1 nm
C 3	91%	4%	0.1	1 nm
C 4	87%	0.01%	0.1	1 nm

表 1 2 に示す結果から明らかなように、微結晶シリコン薄膜の膜厚を約 $2 \mu\text{m}$ とした電池 C 1 ~ C 4 においても、著しく高い容量維持率が得られている。

次に、圧延銅箔上に微結晶シリコン薄膜を形成した電極 c 1 を厚み方向にスライスし、顕微鏡観察用サンプルとし、これを透過型電子顕微鏡で観察した。

図 4 3 及び図 4 4 は、電極 c 1 における銅箔とシリコン薄膜の界面付近を示す透過型電子顕微鏡写真であり、図 4 3 は倍率 50 万倍であり、図 4 4 は倍率 100 万倍である。それぞれの写真において、下方は銅箔側であり、上方はシリコン薄膜側である。

図 4 3 及び図 4 4 において、下方の明るい部分は銅箔部分であると思われるが、銅箔とシリコン薄膜の界面付近では、上方に向かって徐々に暗くなっている。この部分（約 $30 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 程度）は、銅箔の銅とシリコンとが特に多く混合した混合層の一部であると考えられる。この混合層においては、シリコン (Si) と銅 (Cu) とが合金化していると考えられる。また、図 4 3 及び図 4 4 に示されるように、この混

合層と思われる部分と銅箔との界面付近には、粒子状の部分が観察され、この粒子状部分では、銅 (Cu) のシリコン (Si) への拡散による凹凸がその界面において認められる。

次に、混合層の深さ方向における構成元素の濃度分布を測定するため、
5 SIMSにより、 O_2^+ をスパッタ源に用いて、銅元素 ($^{63}Cu^+$) 及び水素元素 ($^1H^+$) の濃度を測定した。図45は、混合層の深さ方向における各構成元素の濃度分布を示しており、横軸は深さ (μm) を示しており、縦軸は原子密度 (個/ cm^3) を示している。

図45に示すように、混合層においては、深くなるにつれて、すなわ
10 ち銅箔に近づくにつれて銅 (Cu) の濃度が増加している。ここで、シリコン薄膜中において集電体材料が1% (原子密度で 10^{20} 個/ cm^3) 以上含まれている層を混合層とすると、深さ1.9 μm 程度の部分から2.7 μm 程度の部分まで混合層が存在することがわかる。

次に、電解銅箔上に膜厚約2 μm の微結晶シリコン薄膜を形成した電
15 極c3について、上記と同様にしてSIMSにより混合層の深さ方向における各構成元素の濃度を測定した。図46は、この結果を示している。図46に示すように、電極c3においては、シリコン薄膜の表面において既に銅 (Cu) の原子密度が 10^{20} 個/ cm^3 以上となっており、銅 (Cu) がシリコン薄膜の表面まで拡散し、シリコン薄膜全体が混合層
20 になっていることがわかる。また、この電極c3を用いた電池C3は良好な充放電サイクル特性を示しており、シリコン薄膜全体が混合層となっても電極活物質として作用していることがわかる。

図45及び図46から明らかなように、シリコン薄膜中における銅 (Cu) の濃度は連続的に変化している。従って、シリコン薄膜中において、
25 銅元素はシリコンとの金属間化合物を形成するのではなく、シリコンとの固溶体を形成していることがわかる。

- 以上のように、銅箔とシリコン薄膜の界面には、銅箔の銅とシリコン薄膜のシリコンとが混合した混合層が形成されていることが確認された。このような混合層の存在により、シリコン薄膜の銅箔に対する密着性が高められ、充放電によりシリコン薄膜が膨張収縮しても、シリコン薄膜
- 5 が集電体である銅箔から剥離することなく、良好な充放電サイクル特性が得られるものと思われる。

産業上の利用可能性

- 本発明のリチウム電池用電極を用いることにより、充放電容量が高く、
- 10 かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

請 求 の 範 囲

1. リチウムを吸蔵・放出する活物質からなる薄膜が集電体上に設けられたリチウム電池用電極であって、
- 5 前記薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状部分の底部が前記集電体と密着していることを特徴とするリチウム電池用電極。
2. 前記薄膜の厚み方向において、少なくとも厚みの $1/2$ 以上の部分が、前記切れ目によって柱状に分離されていることを特徴とする請求
- 10 項 1 に記載のリチウム電池用電極。
3. 前記薄膜の表面に凹凸が形成されており、前記柱状部分が薄膜表面の少なくとも 1 つの凸部を含むように前記切れ目が形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウム電池用電極。
4. 前記柱状部分が薄膜表面の複数の凸部を含むように前記切れ目が
- 15 形成されていることを特徴とする請求項 3 に記載のリチウム電池用電極。
5. 前記切れ目が初回以降の充放電で形成されることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。
6. 充放電前において前記薄膜の表面に凹凸が形成されており、初回以降の充放電により前記薄膜にその表面の凹凸の谷部を端部とする切れ
- 20 目が形成され、この切れ目によって前記薄膜が柱状に分離されている請求項 5 に記載のリチウム電池用電極。
7. 前記薄膜表面の凹凸が、下地層である集電体表面の凹凸に対峙している請求項 6 に記載のリチウム電池用電極。
8. 前記集電体表面の凹凸の凸部が錐体状であることを特徴とする請求
- 25 項 7 に記載のリチウム電池用電極。
9. 前記柱状部分の上方部が丸みを帯びた形状であることを特徴とす

る請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

10. 前記切れ目が充放電前に予め形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 及び 9 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

11. 前記薄膜が、リチウムと化合物もしくは固溶体を形成する周期律表 IIB 族、IIIB 族、IVB 族及び VB 族の元素、並びに周期律表 4 周期、5 周期及び 6 周期の遷移金属元素の酸化物及び硫化物から選ばれる少なくとも 1 種の材料から構成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

12. 前記元素が、炭素、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、アルミニウム、インジウム、亜鉛、カドミウム、ビスマス、及び水銀から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 11 に記載のリチウム電池用電極。

13. 前記元素がシリコンまたはゲルマニウムであることを特徴とする請求項 11 に記載のリチウム電池用電極。

14. 前記薄膜が、CVD 法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により形成された薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

15. 前記薄膜が非結晶薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

16. 前記薄膜が非晶質薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

17. 前記薄膜が非結晶シリコン薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

18. 前記薄膜が微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

19. 前記薄膜が非結晶ゲルマニウム薄膜であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極。
20. 前記薄膜が微結晶ゲルマニウム薄膜または非晶質ゲルマニウム薄膜であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極。
- 5 21. 前記薄膜が微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜または非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極。
22. 前記集電体が、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タン
- 10 グステン、及びタンタルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～21のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極。
23. 前記集電体の表面粗さ R_a が $0.01 \sim 1 \mu m$ であることを特徴とする請求項1～22のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極。
24. 前記集電体が銅箔であることを特徴とする請求項1～23のい
- 15 づれか1項に記載のリチウム電池用電極。
25. 前記銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項24に記載のリチウム電池用電極。
26. 請求項1～25のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極において、前記切れ目が、前記薄膜中の厚み方向に延びる低密度領域に沿
- 20 って形成されたものであることを特徴とするリチウム電池用電極。
27. 前記低密度領域が前記集電体表面の凹凸の谷部から上方に向かって延びていることを特徴とする請求項26に記載のリチウム電池用電極。
28. 前記薄膜に前記集電体の成分が拡散していることを特徴とする
- 25 請求項1～27のいずれか1項に記載のリチウム電池用電極。
29. 拡散した前記集電体の成分が前記薄膜中において前記薄膜成分

と金属間化合物を形成せずに固溶体を形成していることを特徴とする請求項 28 に記載のリチウム電池用電極。

30. 前記薄膜が、リチウムと合金を形成することによりリチウムを吸蔵する活物質薄膜であることを特徴とする請求項 1 ～ 29 のいずれか 5 1 項に記載のリチウム電池用電極。

31. 前記薄膜に予めリチウムが吸蔵または添加されていることを特徴とする請求項 1 ～ 30 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

32. 請求項 1 ～ 31 のいずれか 1 項に記載の電極からなる負極と、正極と、電解質とを備えるリチウム電池。

- 10 33. 請求項 1 ～ 31 のいずれか 1 項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池。

34. 前記正極がリチウムを吸蔵・放出可能な酸化物を活物質として含むことを特徴とする請求項 33 に記載のリチウム二次電池。

- 15 35. 前記正極がリチウム含有酸化物を活物質として含むことを特徴とする請求項 33 に記載のリチウム二次電池。

36. 薄膜からなる電極材料層と、前記電極材料層と密着した集電体とを備え、

前記薄膜には、面方向に網目状に連なりかつ前記集電体に向かって厚み方向に延びた低密度領域が形成されていることを特徴とする二次電池

- 20 用電極。

37. 前記薄膜に前記集電体の成分が拡散していることを特徴とする請求項 36 に記載の二次電池用電極。

38. 拡散した前記集電体の成分が前記薄膜中において前記薄膜成分と金属間化合物を形成せずに固溶体を形成していることを特徴とする請求項 37 に記載の二次電池用電極。

39. 前記薄膜が前記集電体上に薄膜形成法により形成した薄膜であ

ることを特徴とする請求項 36～38 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

40. 前記薄膜形成法が、CVD 法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法であることを特徴とする請求項 39 に記載の二次電池用電極。

41. 前記集電体がその表面に凹凸を有しており、該凹凸の谷部を基部として前記低密度領域が形成されていることを特徴とする請求項 36～40 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

42. 前記集電体表面の凹凸の凸部が錐体状であることを特徴とする請求項 41 に記載の二次電池用電極。

43. 前記薄膜の表面に前記集電体表面の凹凸に対応した凹凸が形成されていることを特徴とする請求項 36～42 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

44. 前記薄膜の膨張収縮により、前記低密度領域に沿って厚み方向に切れ目が形成され、これによって前記薄膜が柱状に分離されていることを特徴とする請求項 36～43 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

45. 前記薄膜の膨張収縮が、充放電によって与えられることを特徴とする請求項 44 に記載の二次電池用電極。

46. 前記薄膜がシリコン薄膜であることを特徴とする請求項 36～45 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

47. 前記シリコン薄膜が非晶質シリコン薄膜または微結晶シリコン薄膜であることを特徴とする請求項 46 に記載の二次電池用電極。

48. 前記薄膜がゲルマニウム薄膜であることを特徴とする請求項 36～45 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

49. 前記ゲルマニウム薄膜が非晶質ゲルマニウム薄膜または微結晶

ゲルマニウム薄膜であることを特徴とする請求項 4 8 に記載の二次電池用電極。

50. 前記薄膜がシリコンゲルマニウム合金薄膜であることを特徴とする請求項 3 6 ~ 4 5 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

- 5 51. 前記シリコンゲルマニウム合金薄膜が非晶質シリコンゲルマニウム合金薄膜または微結晶シリコンゲルマニウム合金薄膜であることを特徴とする請求項 5 0 に記載の二次電池用電極。

52. 前記集電体の表面粗さ R_a が $0.01 \sim 1 \mu m$ であることを特徴とする請求項 3 6 ~ 5 1 のいずれか 1 項に記載のリチウム電池用電極。

- 10 53. 前記集電体が銅箔であることを特徴とする請求項 3 6 ~ 5 2 のいずれか 1 項に記載の二次電池用電極。

54. 前記銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項 5 3 に記載の二次電池用電極。

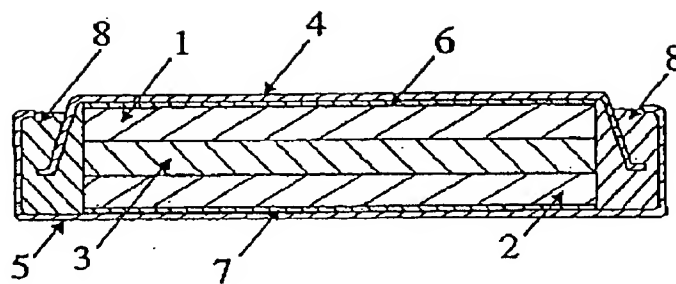
- 15 55. 請求項 3 6 ~ 5 4 のいずれか 1 項に記載の電極を用いたことを特徴とする二次電池。

56. 前記電極が二次電池の正極及び／または負極であることを特徴とする請求項 5 5 に記載の二次電池。

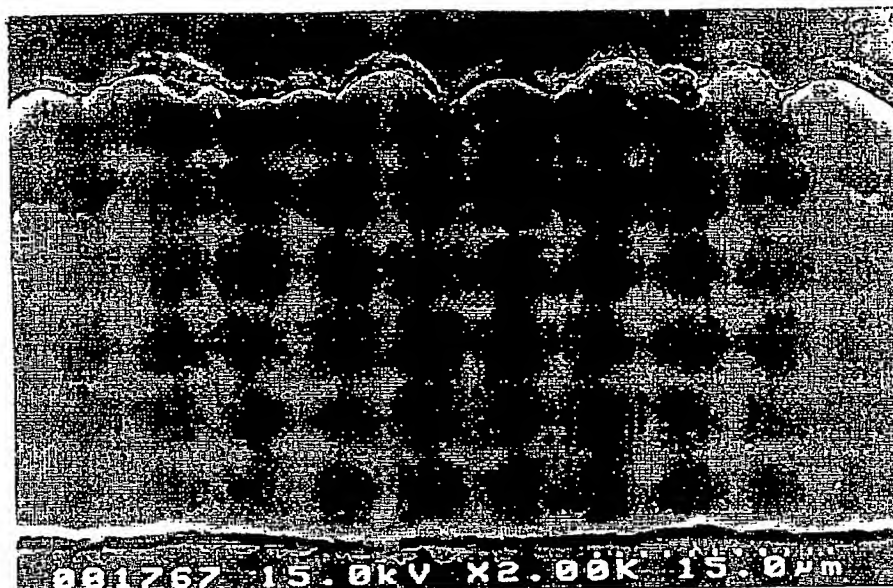
57. 前記二次電池が非水電解質二次電池であることを特徴とする請求項 5 4 または 5 6 に記載の二次電池。

- 20 58. 前記非水電解質二次電池がリチウム二次電池であることを特徴とする請求項 5 7 に記載の二次電池。

図 1



☒ 2



☒ 3

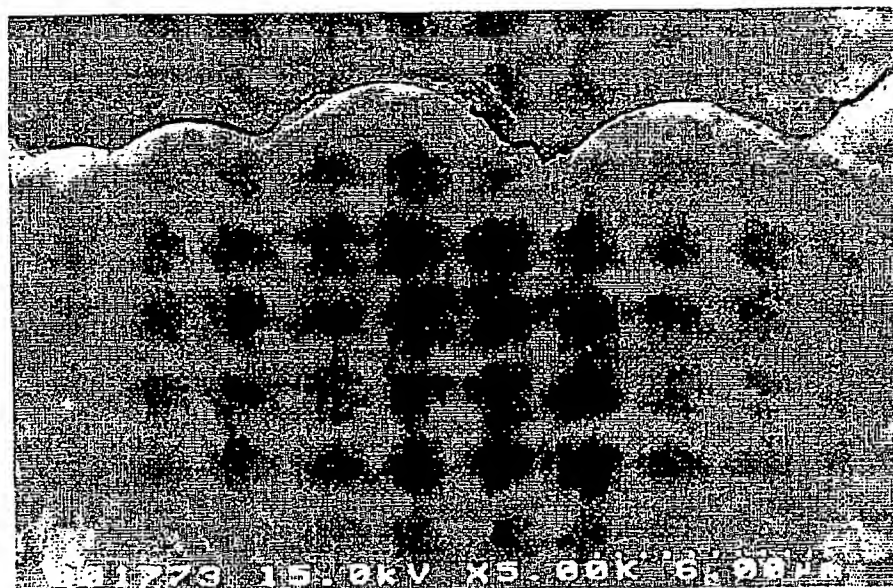


図 4

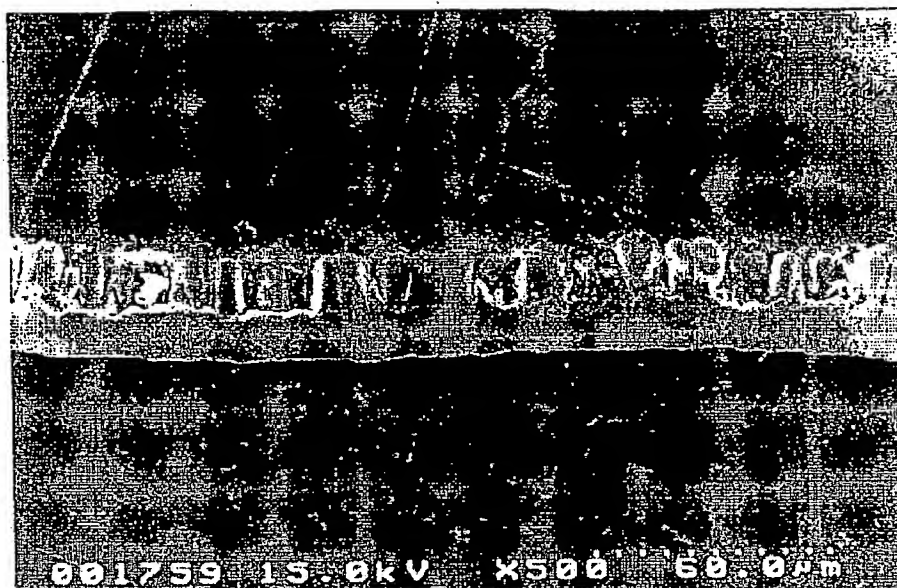


図 5

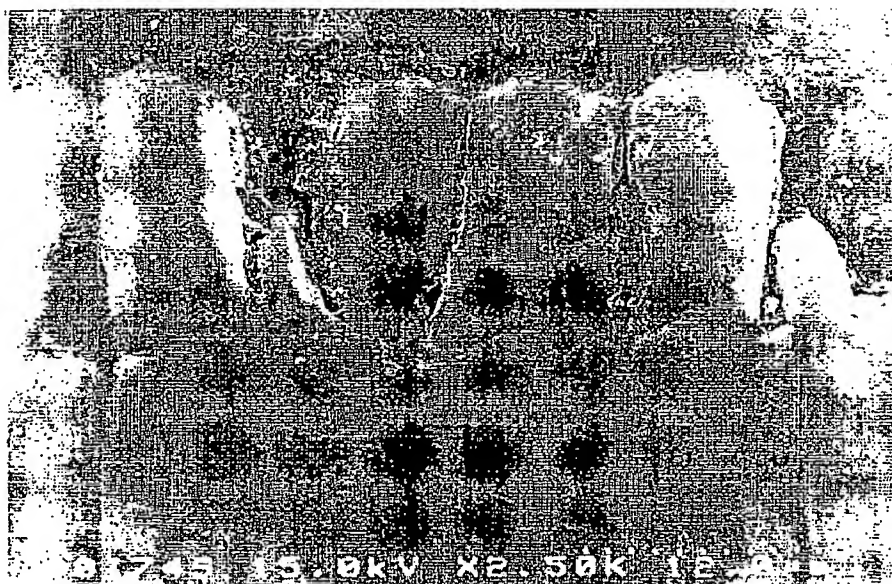


図 6

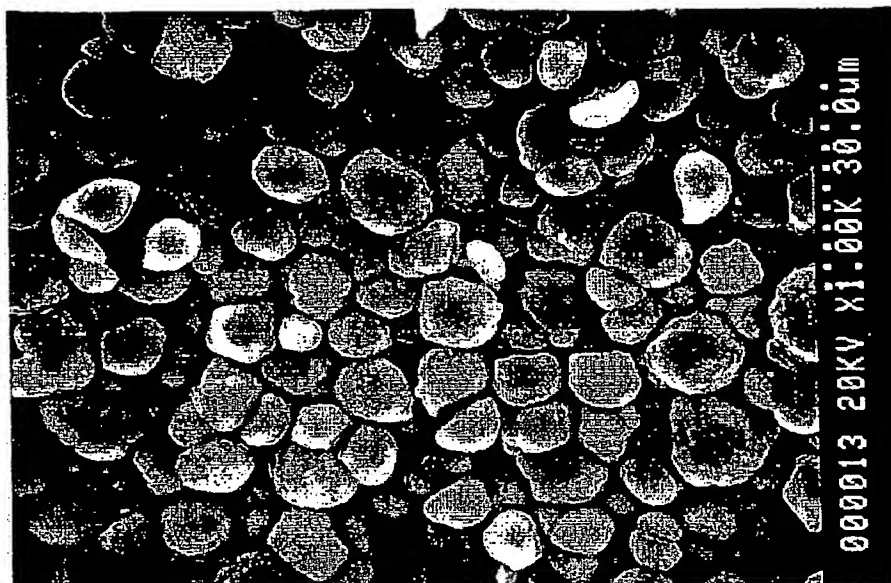
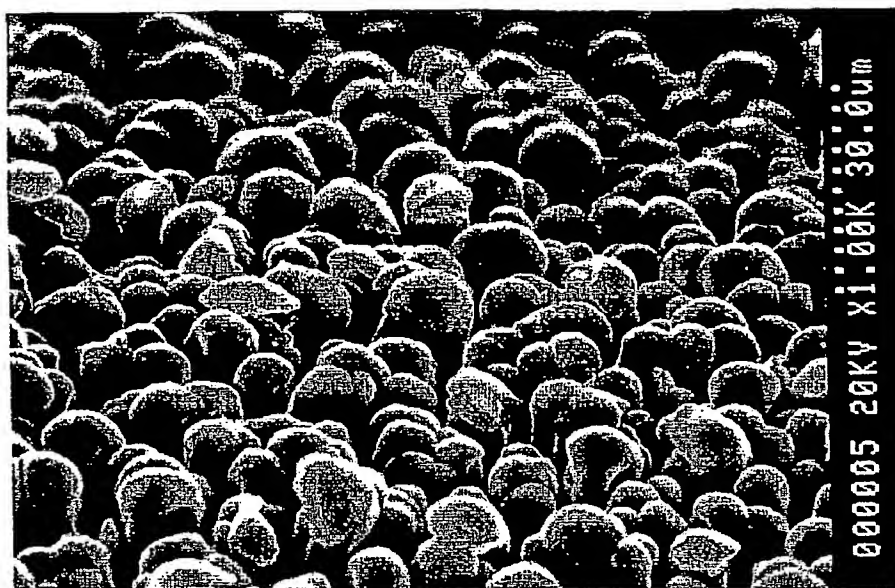


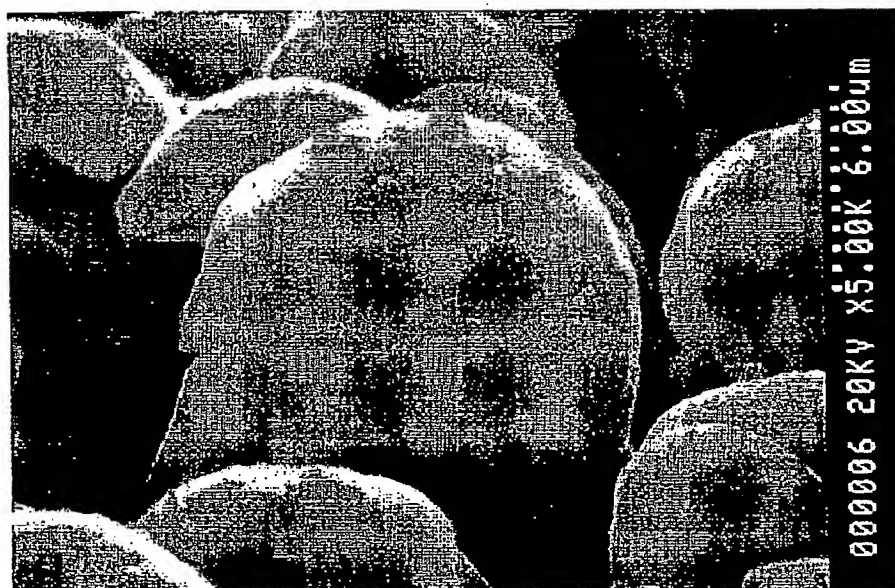
図 7



8



9



10

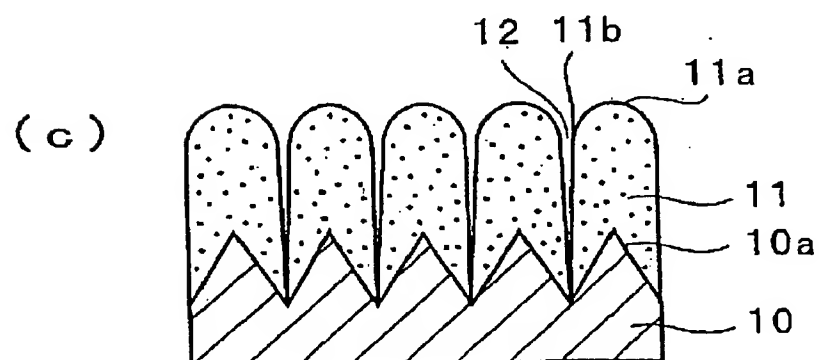
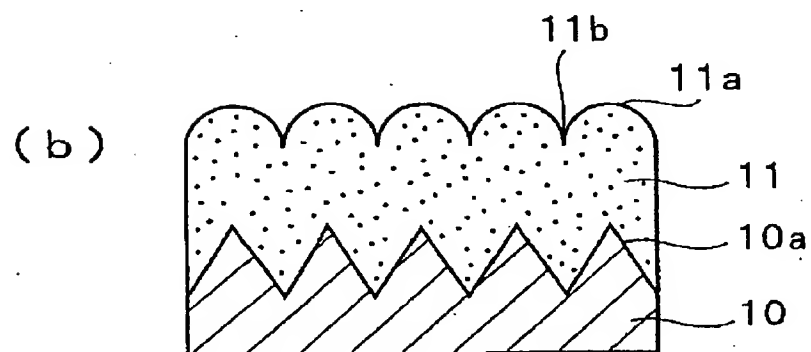


図 11

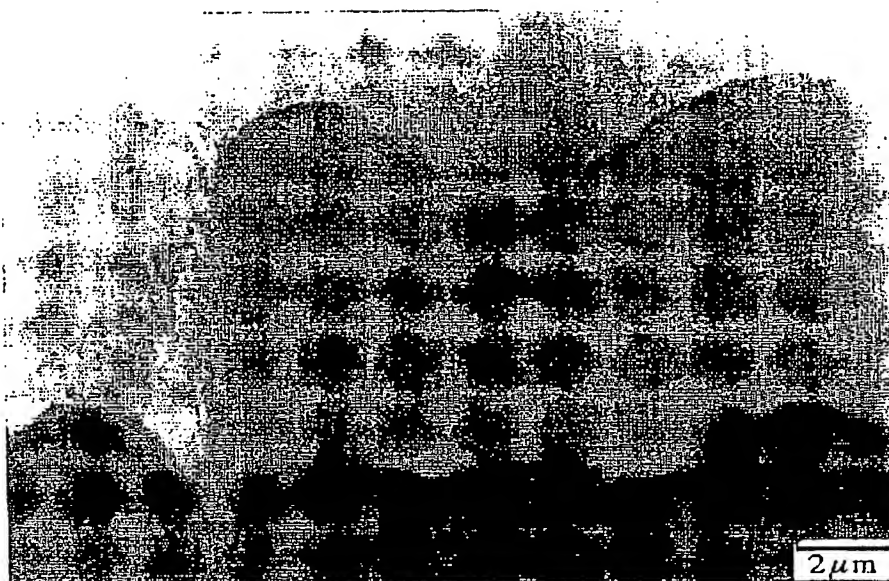


図 12



図 13

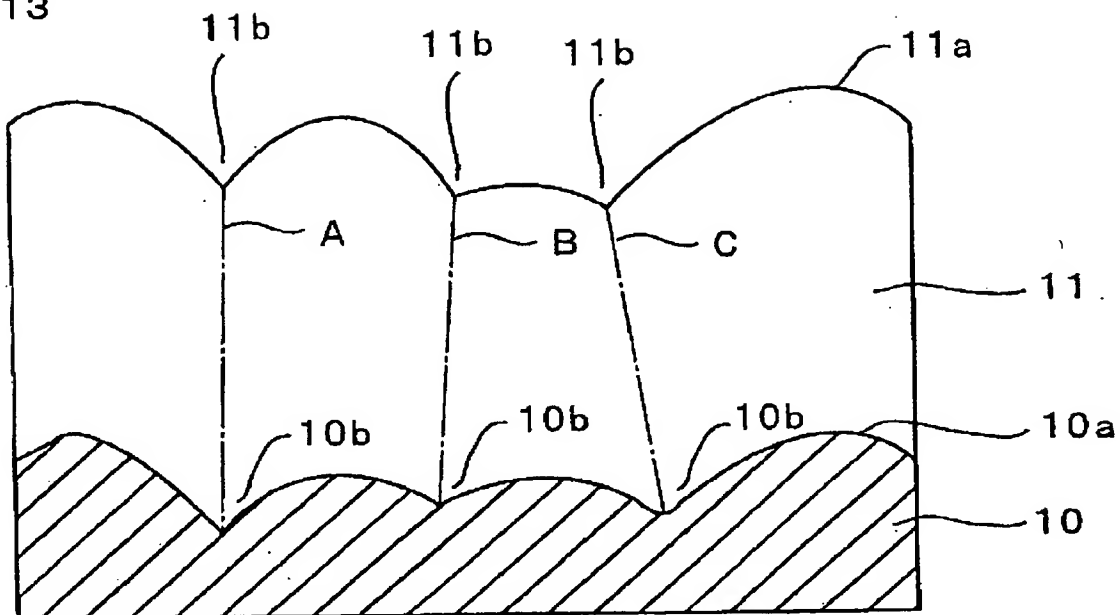


図 14

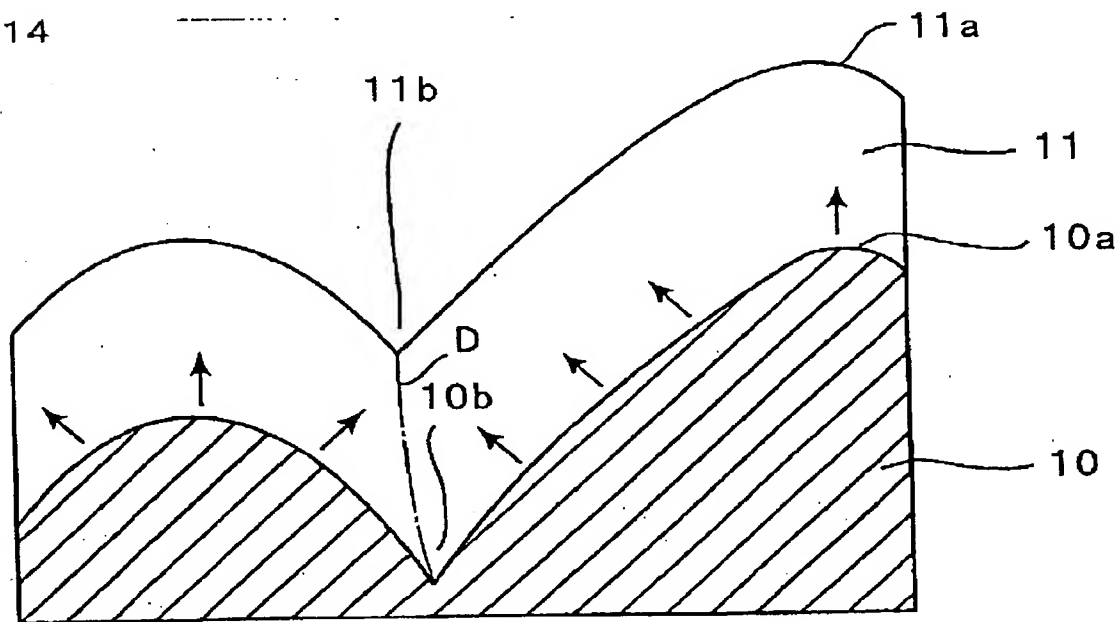


図 15

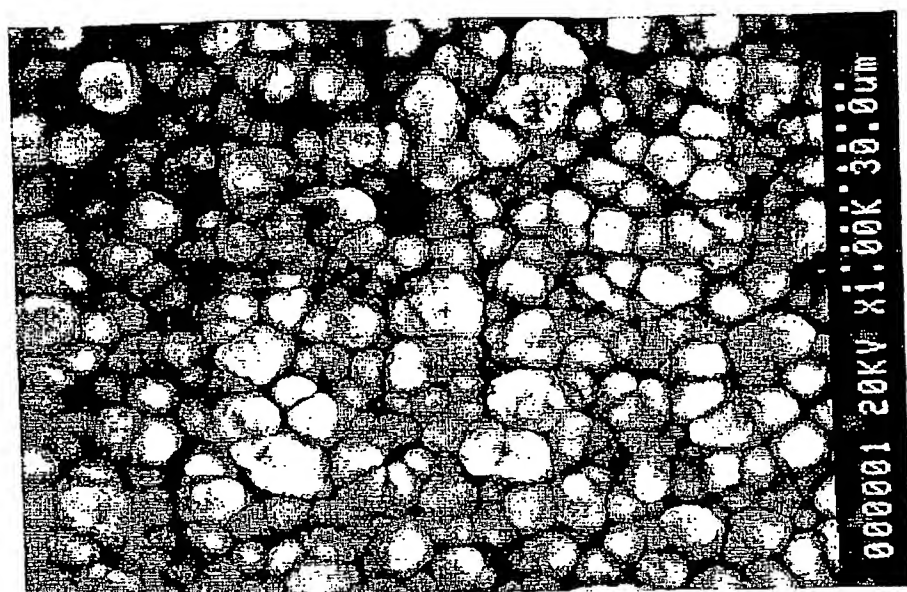
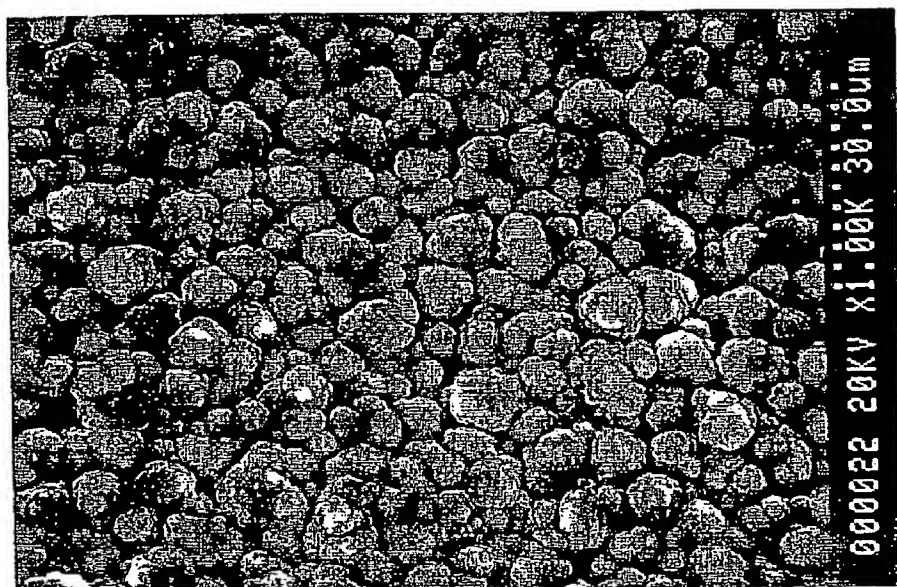


図 16



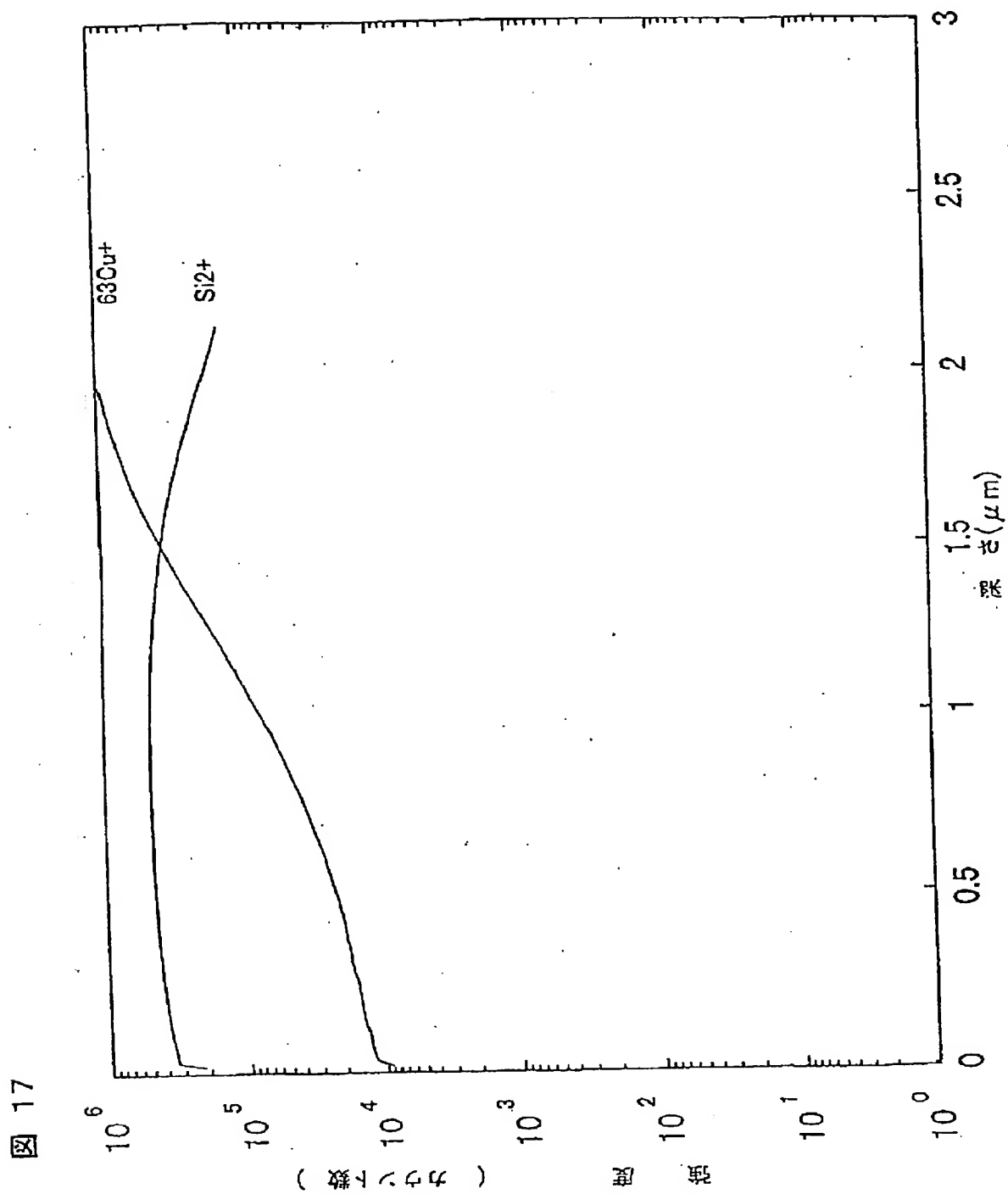


図 18

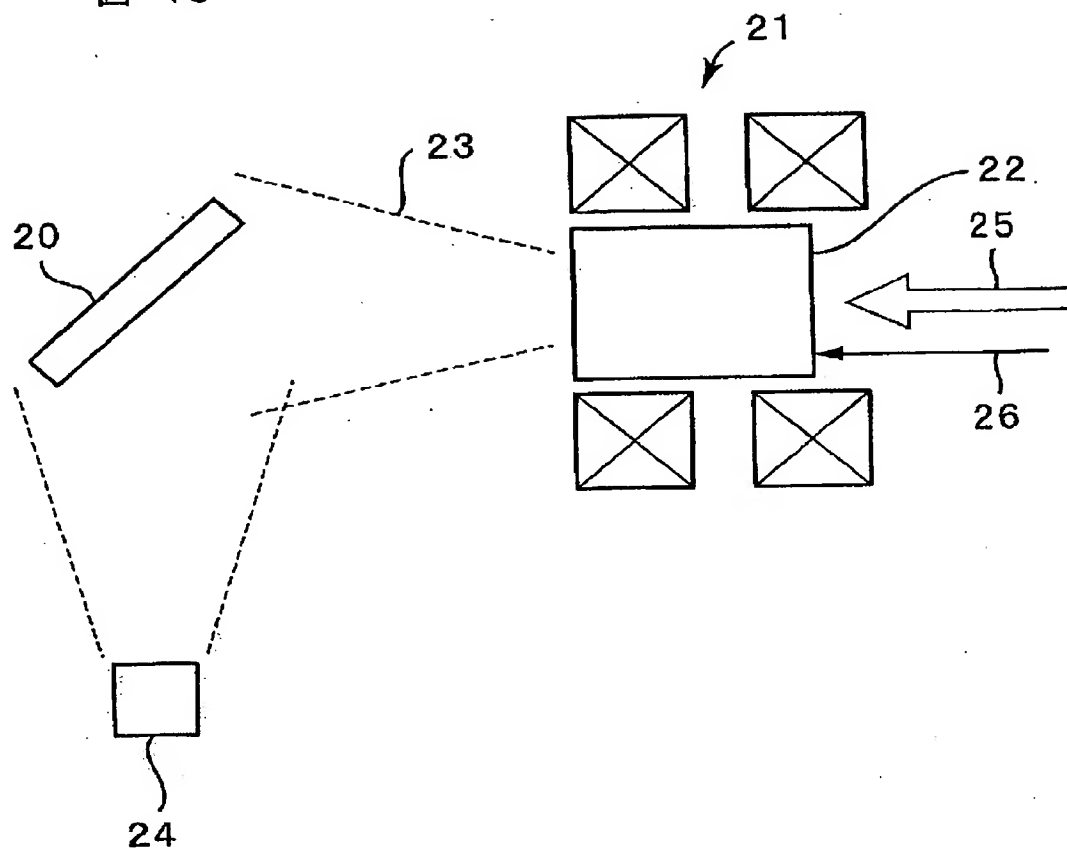


図 19

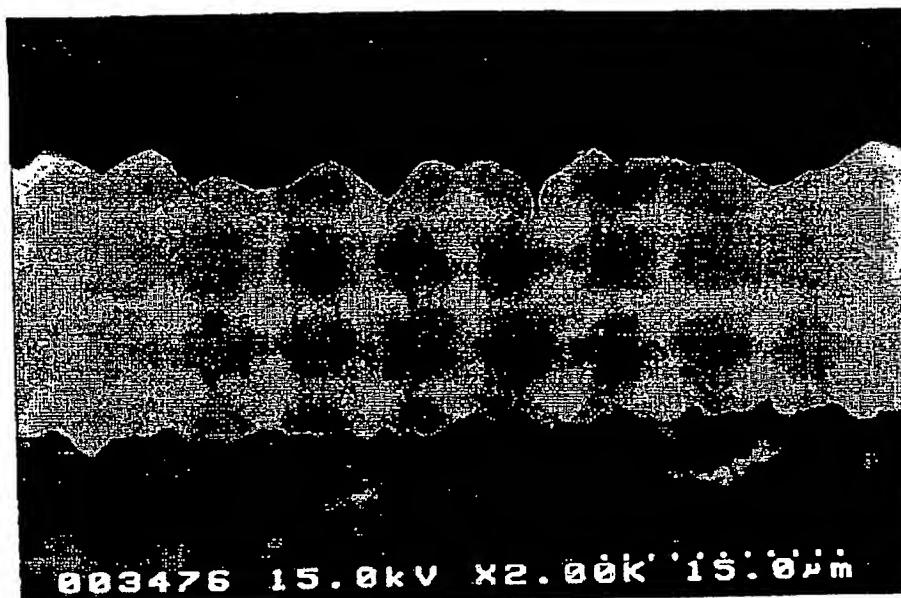
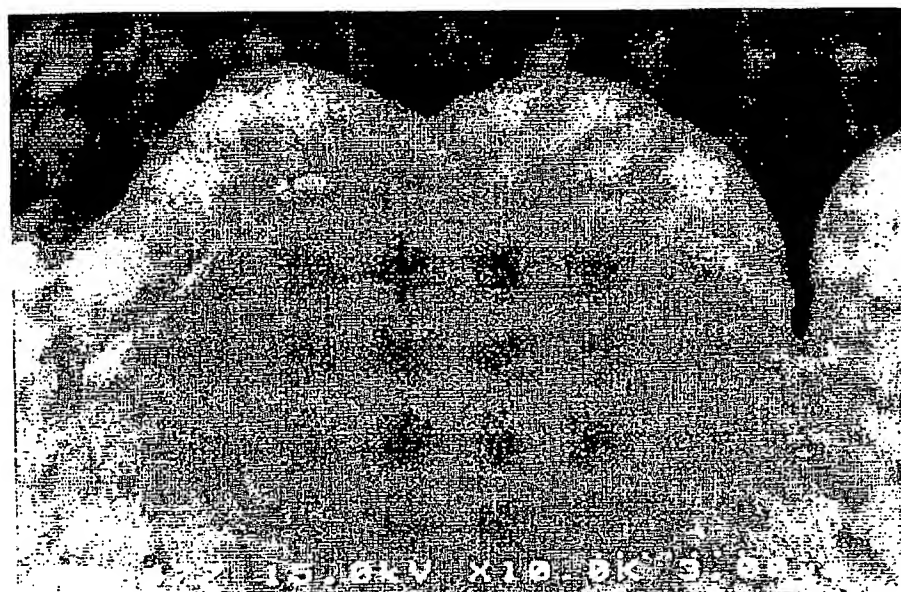
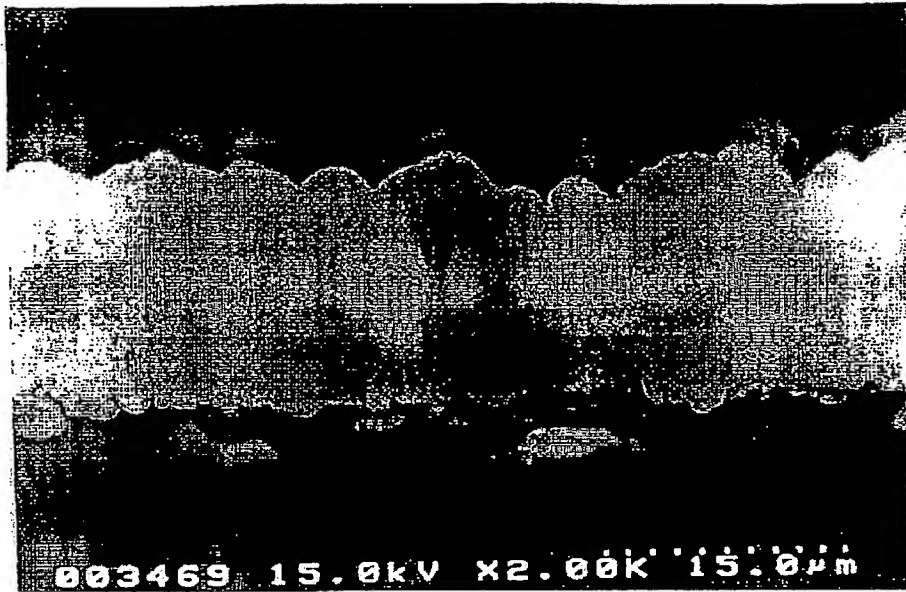


図 20



☒ 21



☒ 22

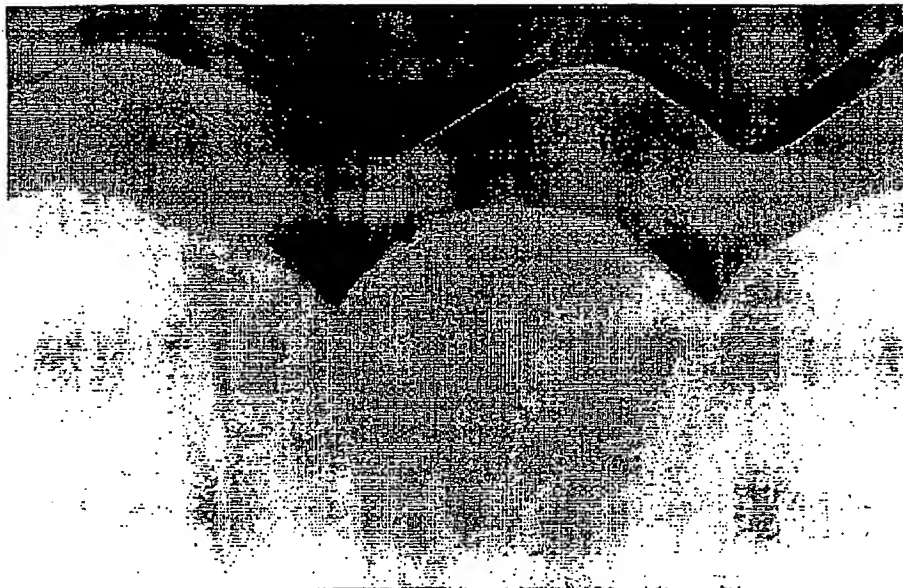


図 23

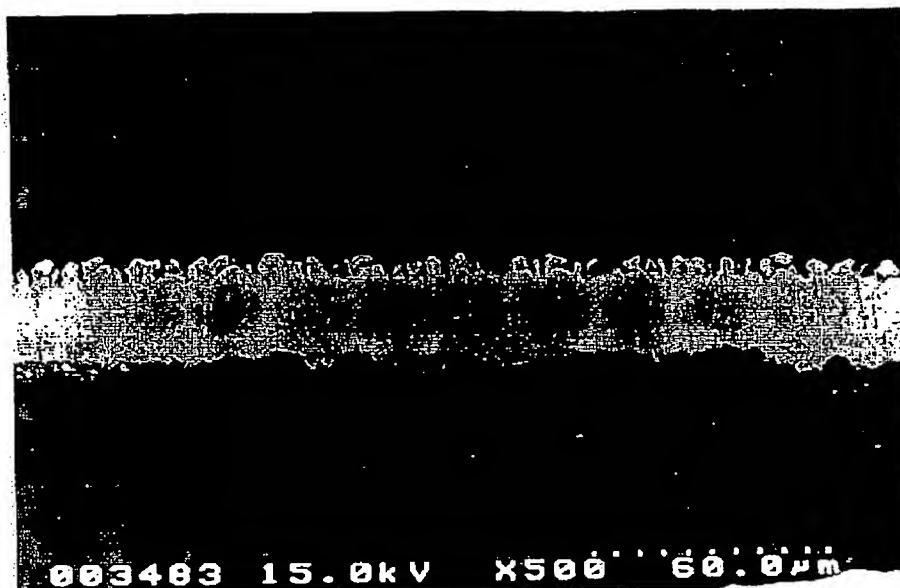


図 24



図 25

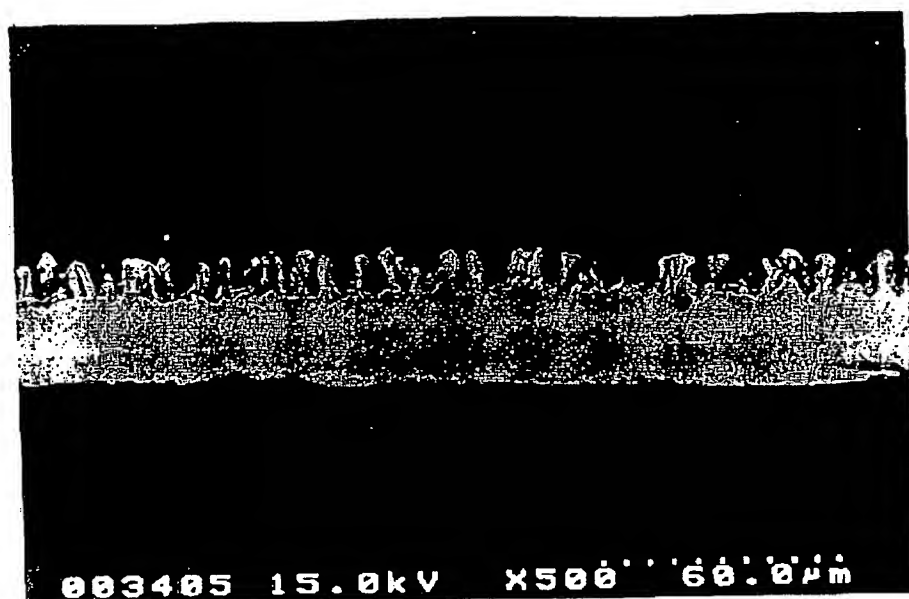
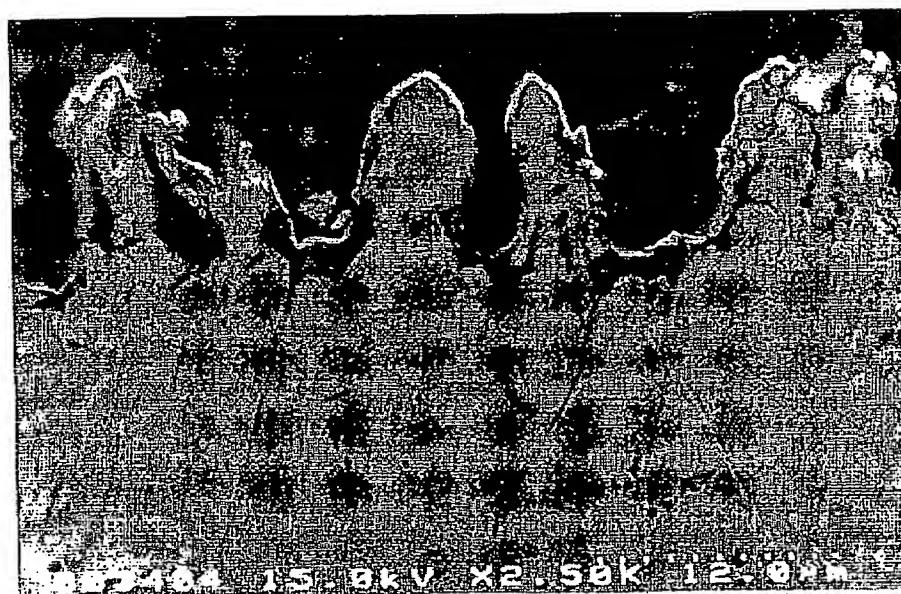
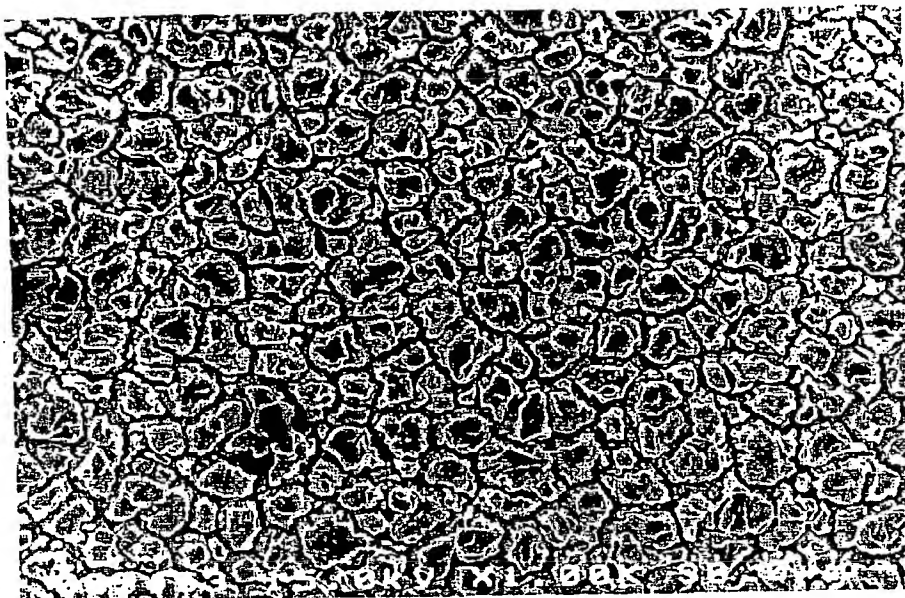


図 26



27



28

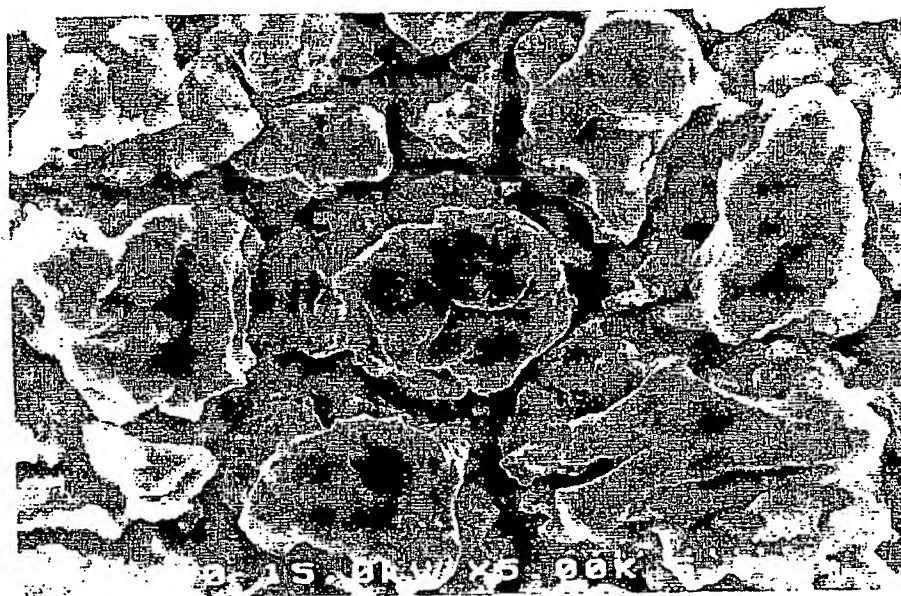


図 29

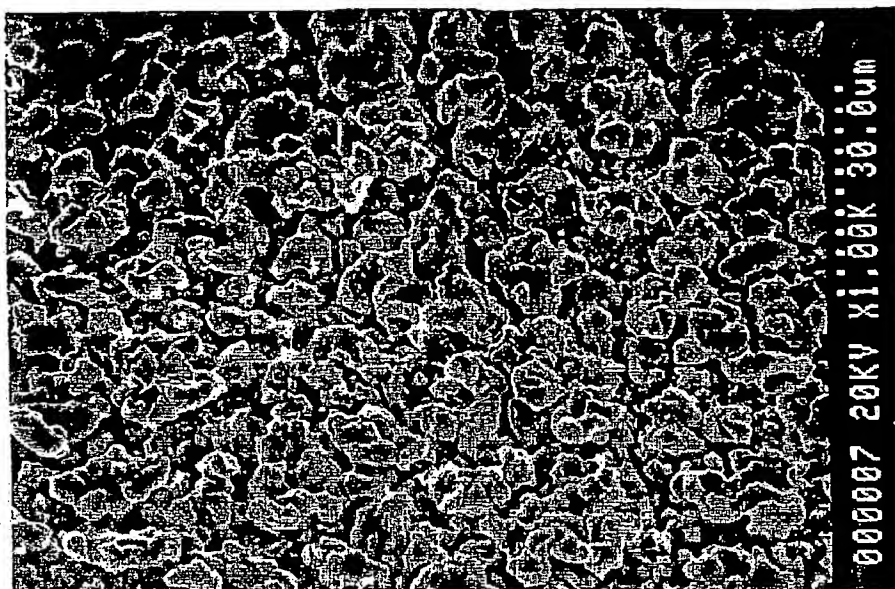


図 30

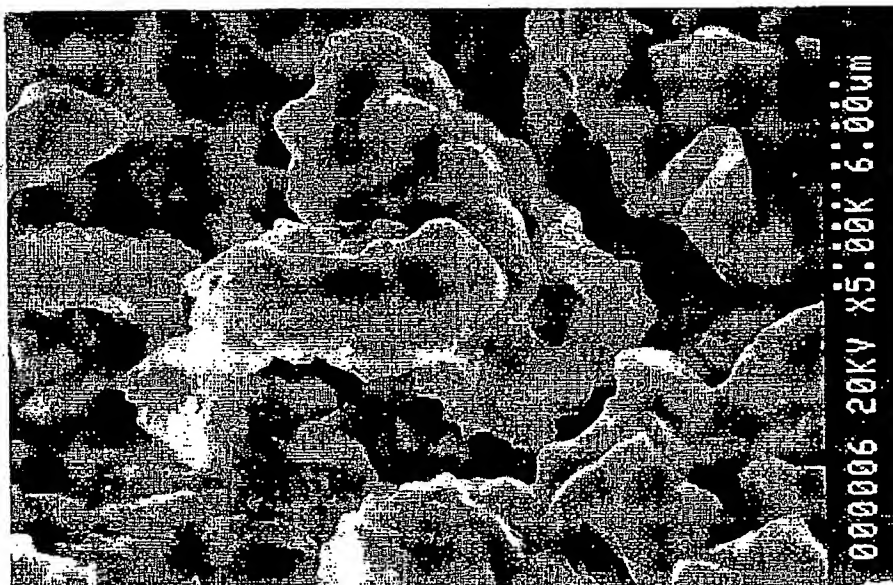


図 31

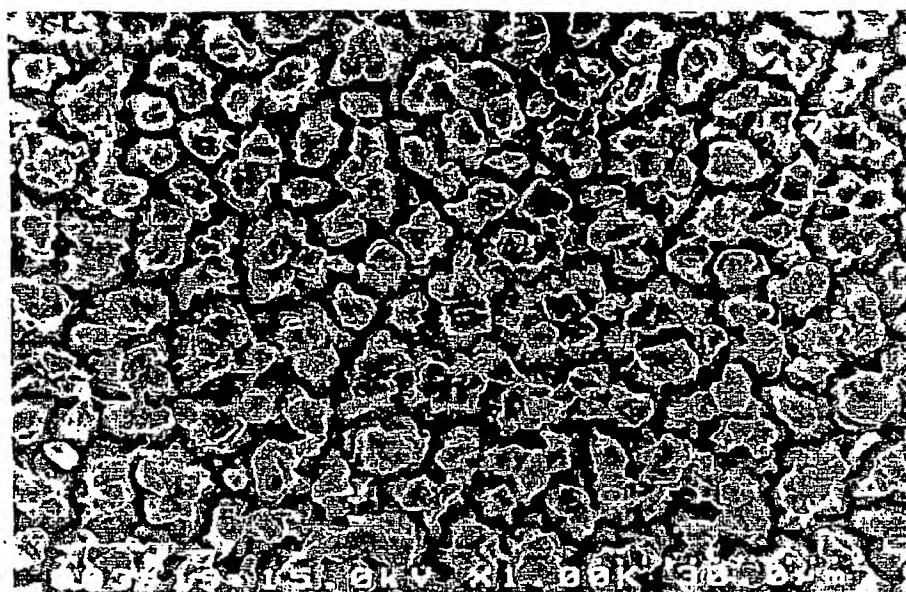


図 32

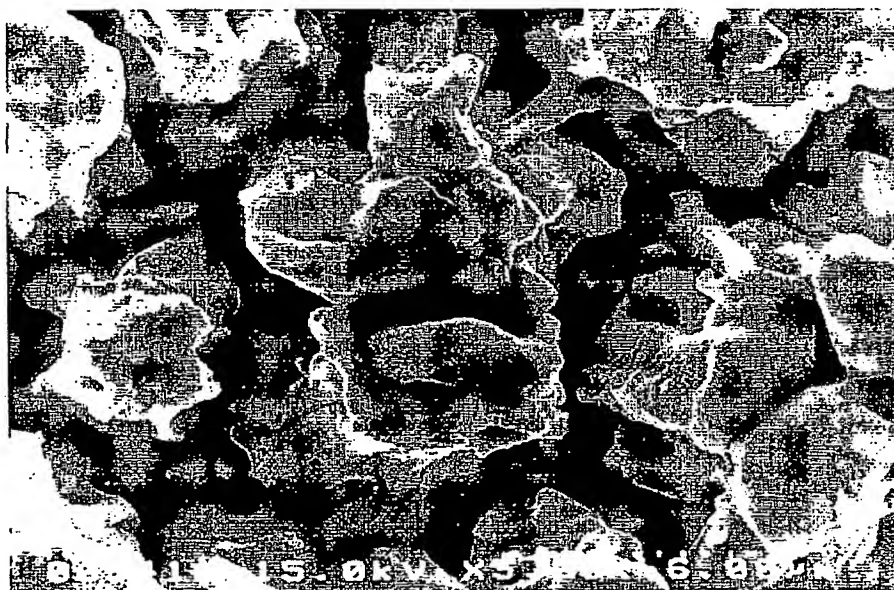


図 33

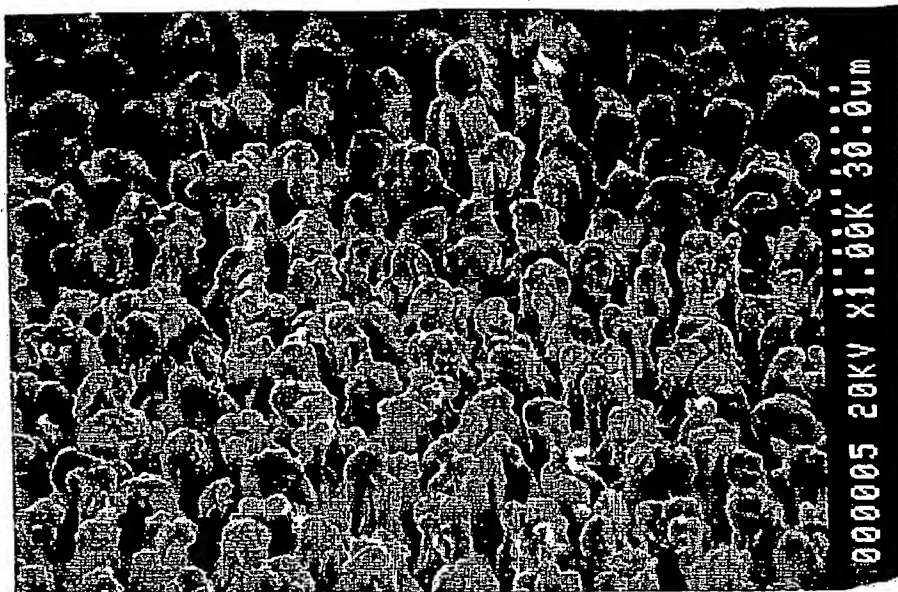


図 34



図 35

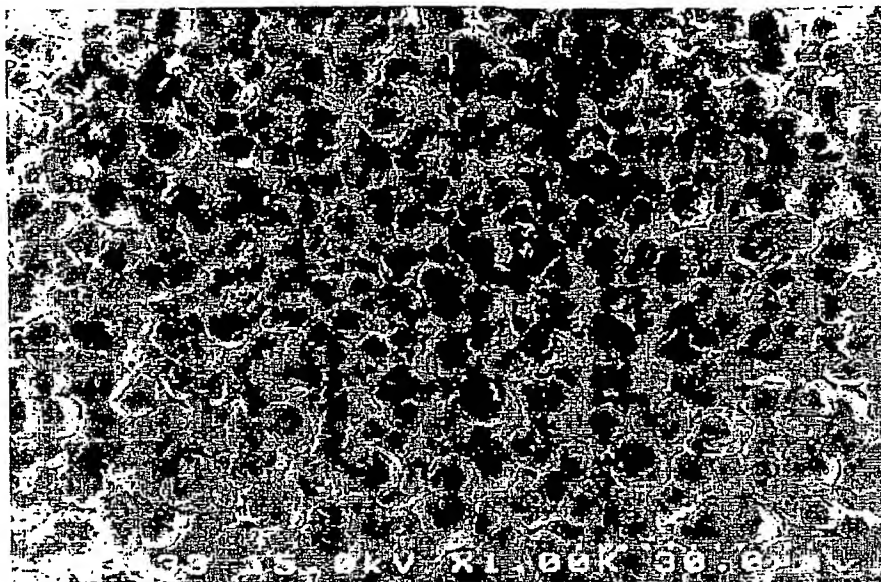
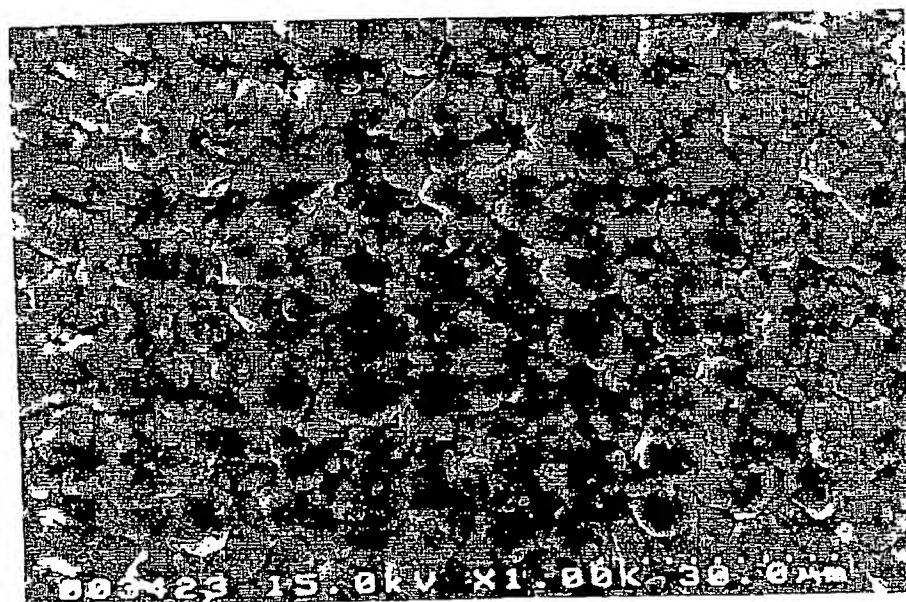
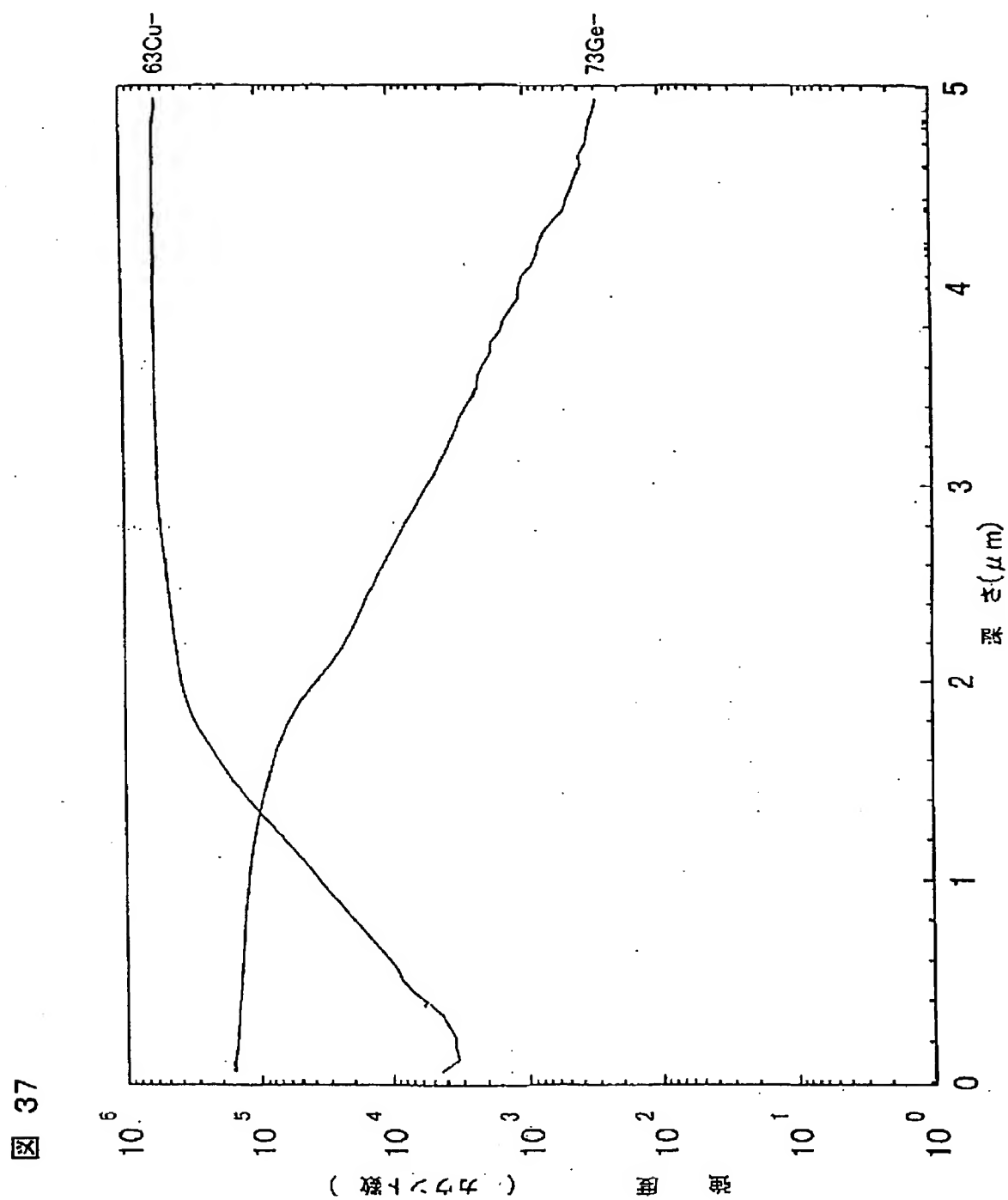


図 36





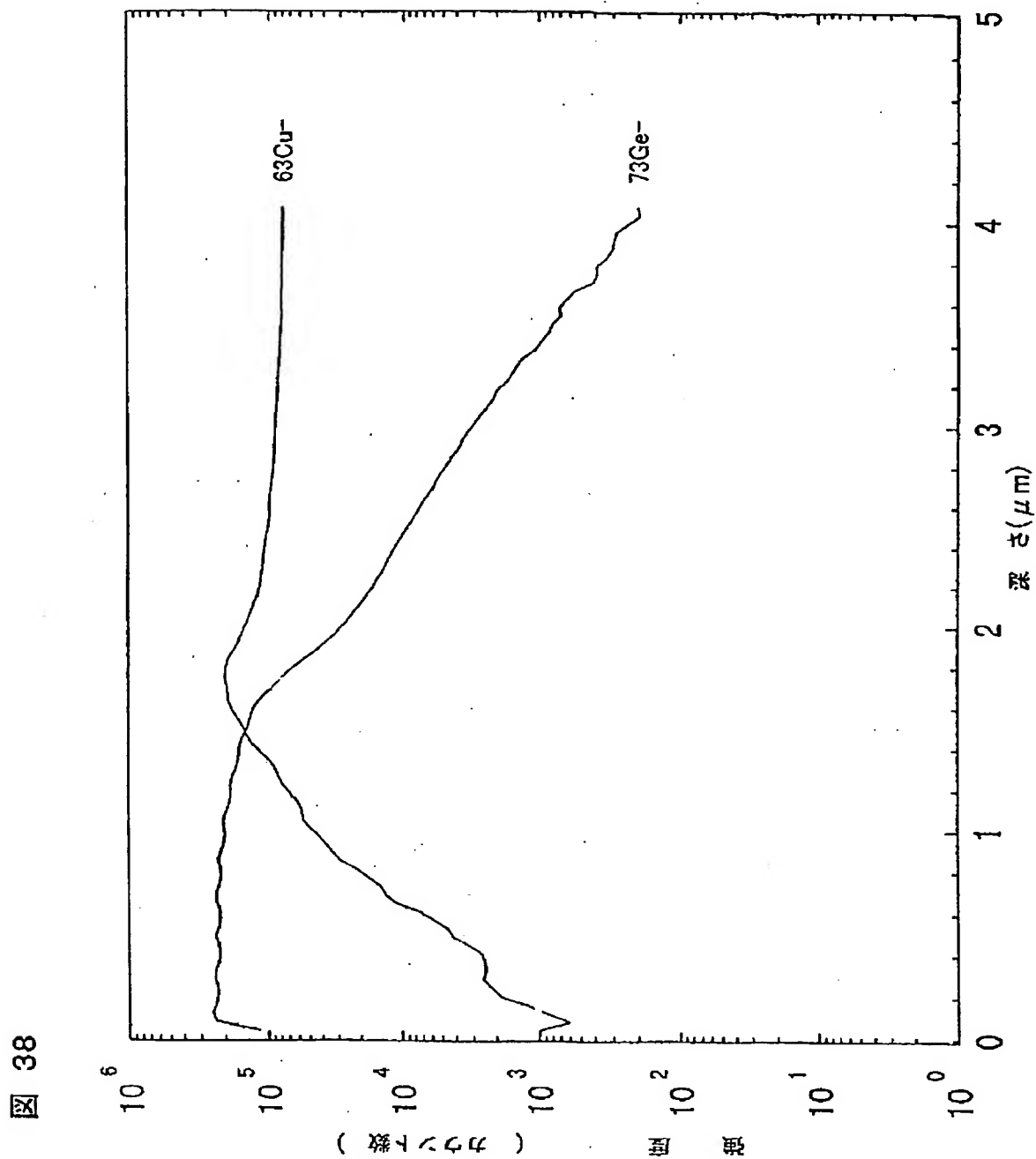


図 39

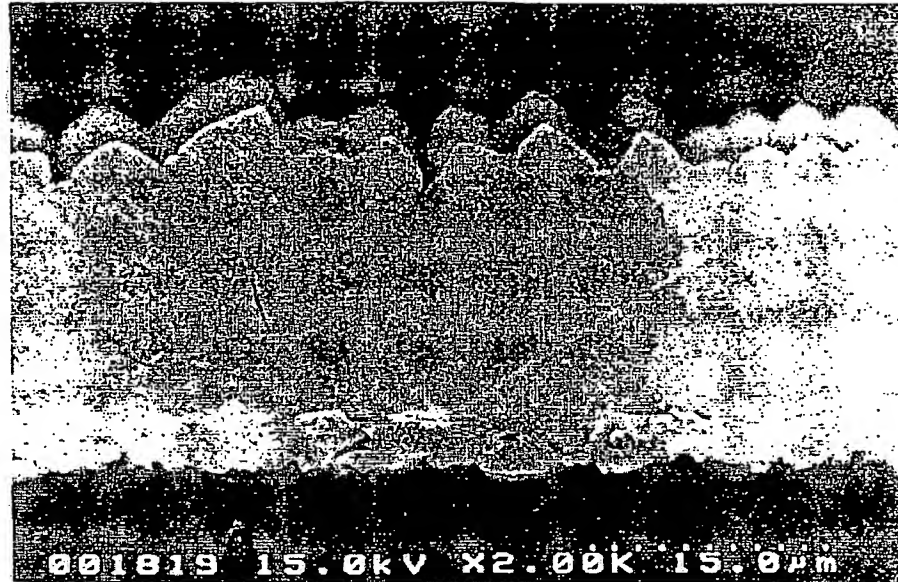
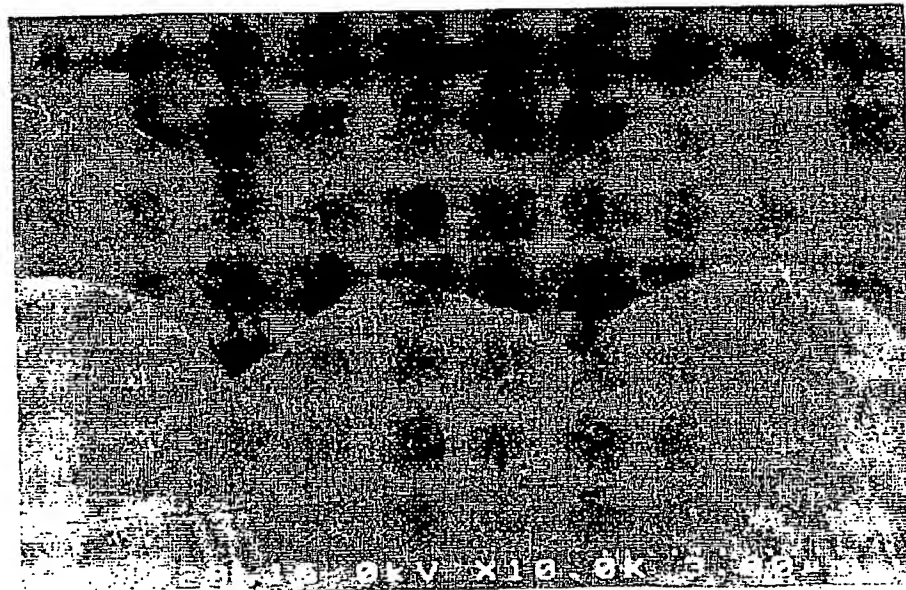
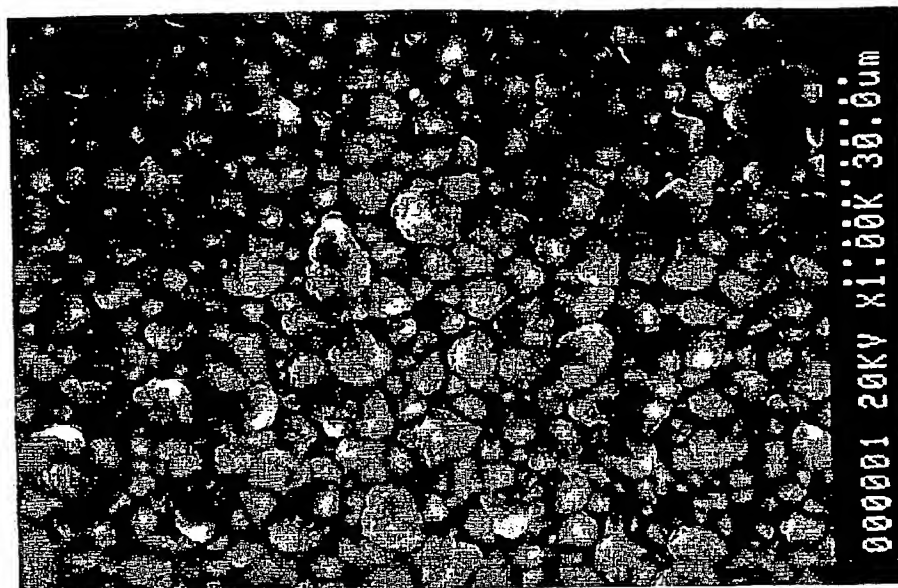


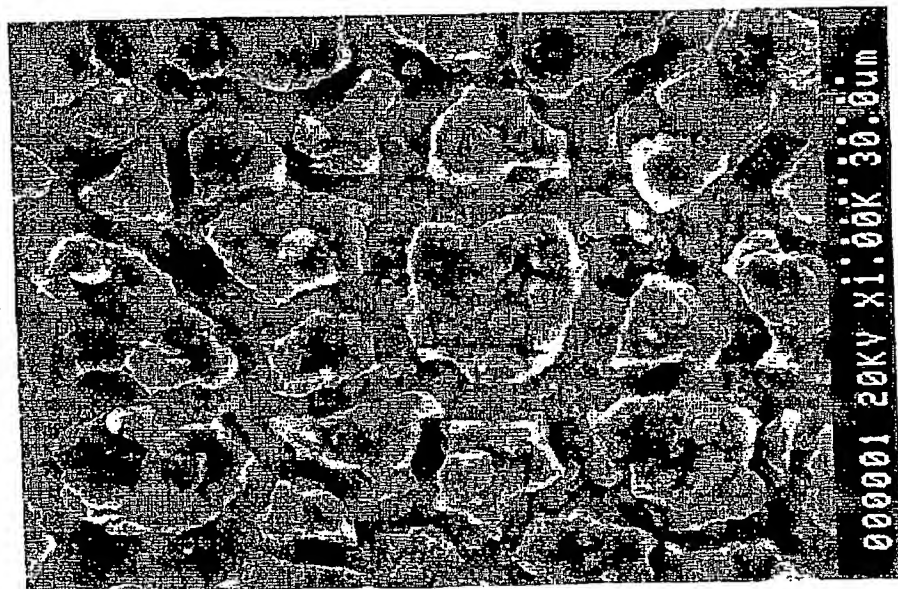
図 40



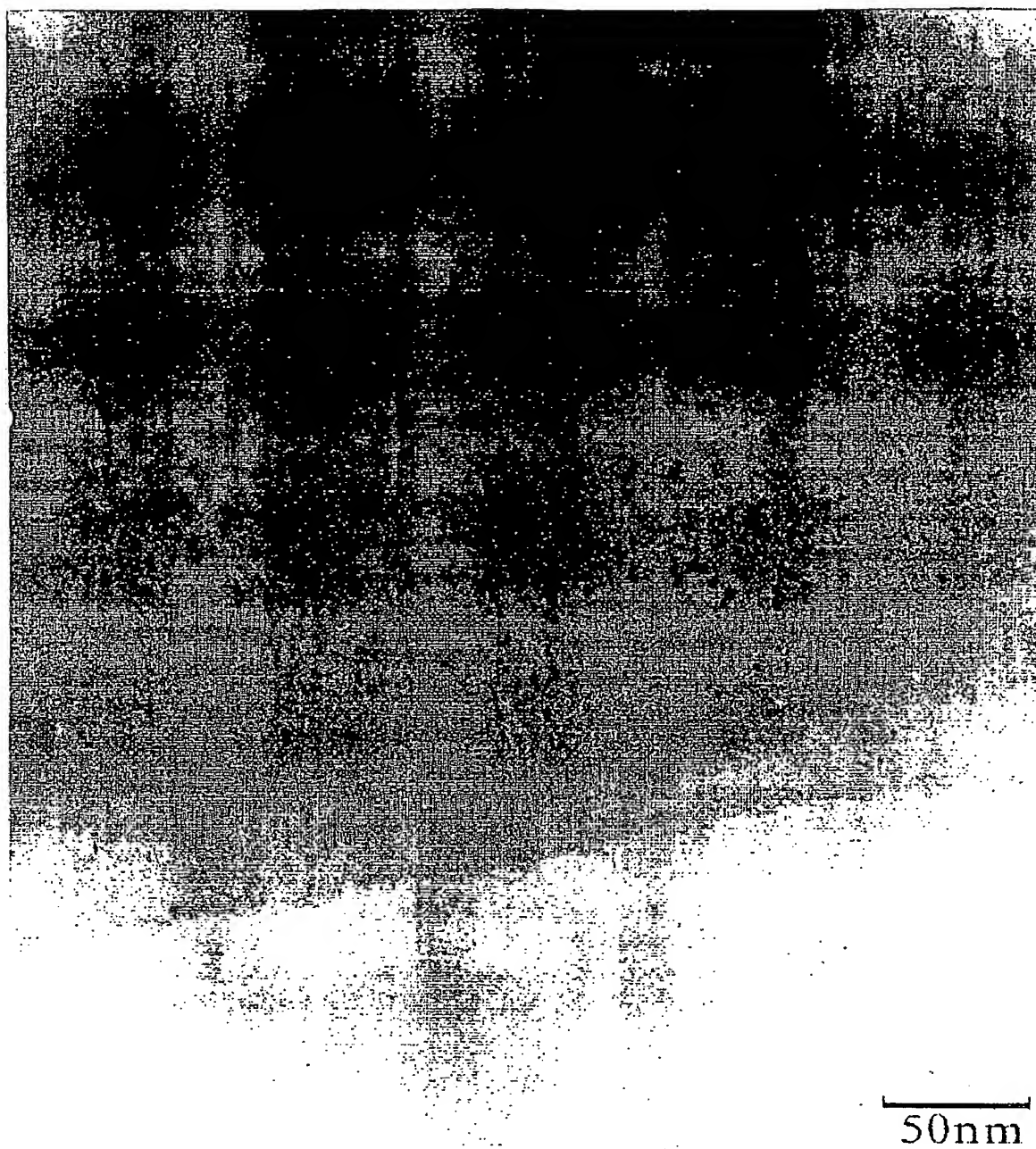
☒ 41



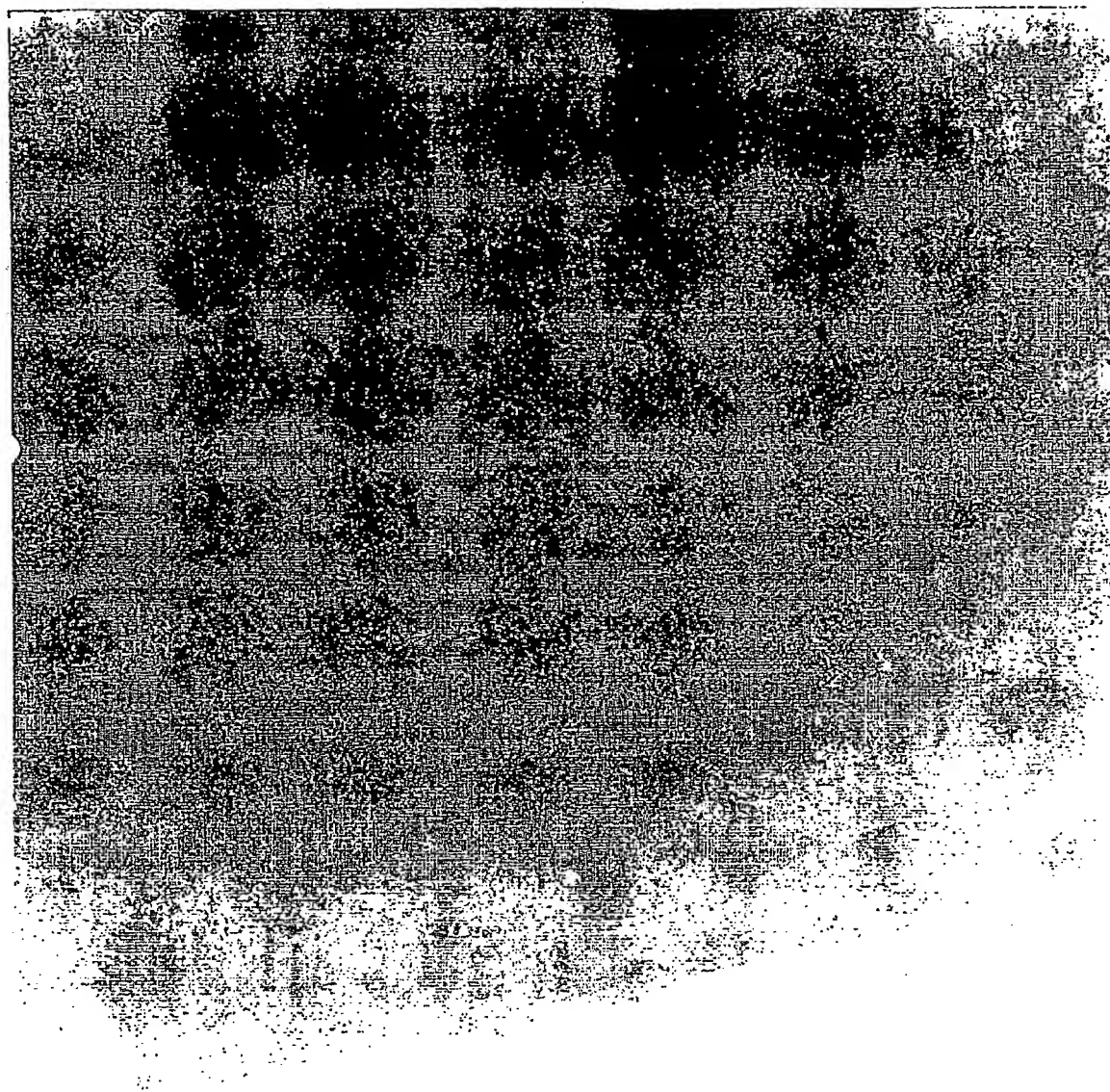
☒ 42



☒ 43

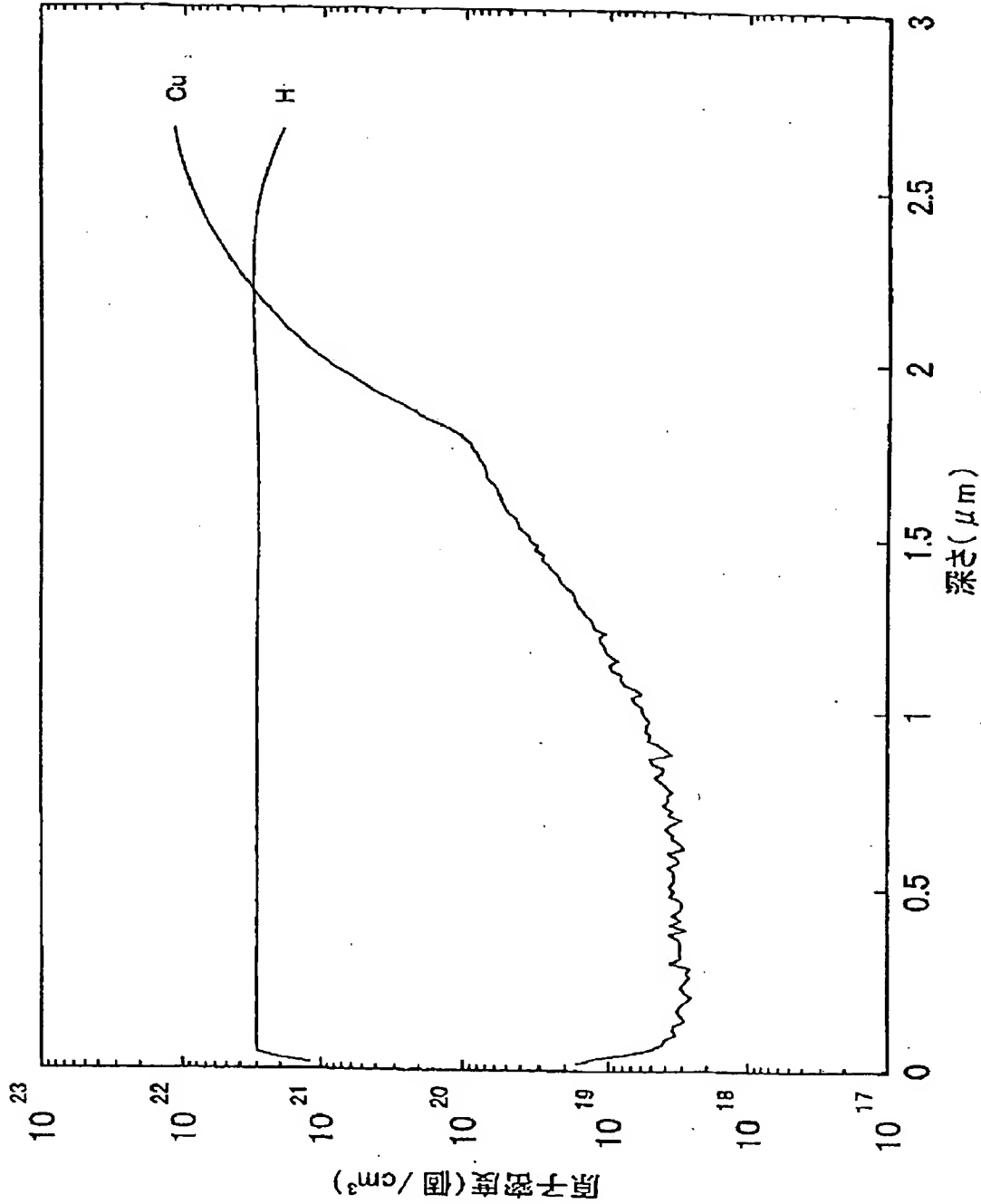


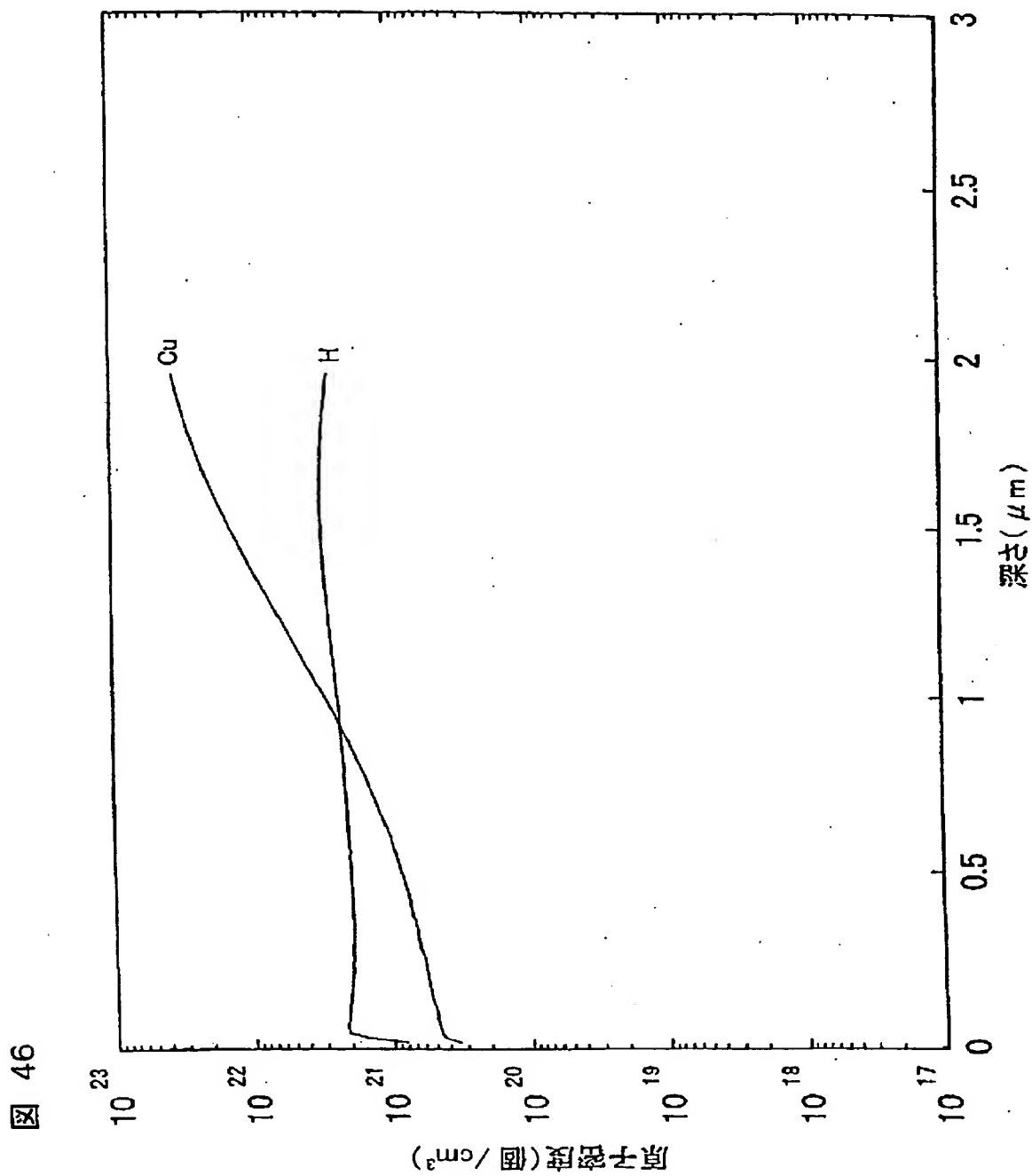
☒ 44



20nm

図 45





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷. H01M 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 4/66, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷. H01M 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 4/66, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Sinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2000	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2000-208136, A (NEC Corporation), 28 July, 2000 (28.07.00), Claim 1; Par. Nos. 0002, 0003, 0012, 0016, etc. (Family: none)	1, 2, 10, 14, 22, 2 4-26, 31-33, 36, 39, 40, 53-58
X	JP, 11-233116, A (Canon Inc.), 27 August, 1999 (27.08.99),	1-22, 24-40, 44-51, 53-58
Y	Claims 1 to 41; Par. Nos. 0012 to 0027, 0033, 0038, 0042, 0043, 0056 to 0061, example, etc. (Family: none)	23, 41-43, 52
X	JP, 11-154508, A (Toshiba Corporation), 08 June, 1999 (08.06.99),	1, 2, 10-12, 22 24-26, 30-36, 39, 53-58
Y	Claims 1 to 4; Par. Nos. 0023 to 0028; drawings, etc. (Family: none)	3-9, 13-21, 23 27-29, 37, 38, 40-52
X	JP, 10-294098, A (YUASA CORPORATION), 04 November, 1998 (04.11.98),	1, 2, 10-12, 22 24-26, 30-36, 39, 53-58
Y	Claims 1 to 5; Par. No. 0010; example, etc. (Family: none)	3-9, 13-21, 23 27-29, 37, 38,

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 December, 2000 (12.12.00)Date of mailing of the international search report
26 December, 2000 (26.12.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07292

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
		40-52
X	EP, 910131, A (NGK INSULATORS, LTD.), 21 April, 1999 (21.04.99), Claims 1-5; Par. Nos. [0010], [0019]	1,2,10-12,22 24-26,30-36, 39,53-58
Y	(& JP, 11-120990, A Claims 1 to 5; Par. Nos. 0009, 0015, etc. & CA, 2249935, A)	3-9,13-21,23 27-29,37,38, 40-52
Y	EP, 855752, A (CANON KABUSHIKI KAISHA), 29 July, 1998 (29.07.98), Claims 1-135; page 7, lines 20-34; page 8, lines 13-28; page 10, line 49 to page 11, line 3, section of "FORMATION OF ELECTRODE MATERIAL LAYER" (& JP, 11-242954, A Claims 1 to 135; Par. Nos. 0030 to 0036, 0058 to 0115, etc. & CA, 2228095, A & CN, 1194472, A & KR, 98070935, A)	11-22,40,46-51
Y	JP, 11-283628, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 October, 1999 (15.10.99), Par. Nos. 0009 to 0018, 0037 to 0038, etc. (Family: none)	11-22,40,46-51
Y	JP, 9-213339, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15.08.97), Claims 1 to 7; Par. Nos. 0009, 0015 to 0037, etc. (Family: none)	11,12,15,16, 23,41-43,52
Y	JP, 11-135130, A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.), 21 May, 1999 (21.05.99), Claims 1 to 3, 5, 6; Par. Nos. 0003 to 0007, 0021 to 0026, etc. (Family: none)	11,12,23, 41-43,51
Y	JP, 5-74479, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 March, 1993 (26.03.93), Claim 1; Par. Nos. 0007 to 0020; example, etc. (Family: none)	11,12,23, 41-43,52
Y	JP, 60-175375, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 09 September, 1985 (09.09.85), Claims 1, 2; [Hatsumei no Gaiyou] etc. (Family: none)	28,29,37,38
A	JP, 10-326628, A (Mitsubishi Electric Corporation), 08 December, 1998 (08.12.98) Claims 1 to 10; Figs etc. (Family: none)	1-58
A	US, 5888670, A (Soichiro Kawakami, et al), 30 May, 1999 (30.05.99), Claims 1-60, column 10, lines 13-27 and Figs.1,2 (& JP, 8-321306, A Claims 1 to 61; Par. Nos. 0048, 0049; Figs. 1, 2, etc.)	1-58

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 4/66, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ H01M 4/02, 4/04, 4/38, 4/48, 4/58, 4/66, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP, 2000-208136, A, (日本電気株式会社), 28. 7月. 2000 (28. 07. 00). 請求項 1、段落0002, 0003, 0012, 0016など (ファミリーなし)	1, 2, 10, 14, 2 2, 24-26, 31-3 3, 36, 39, 40, 5 3-58
X	JP, 11-233116, A, (キャノン株式会社), 27. 8月. 1999 (27. 08. 99)	1-22, 24-40,
Y	請求項 1 - 4 1、段落0012-0027、0033, 0038, 0042, 0043, 0056-0061 実施例など (ファミリーなし)	44-51, 53-58 23, 41-43, 52

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 12. 00

国際調査報告の発送日

26.12.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-154508, A, (株式会社東芝)、8. 6月1999 (08. 06. 99) 請求項1-4、段落0023-0028、図面など (ファミリーなし)	1, 2, 10-12, 22 24-26, 30-36, 39, 53-58
Y		3-9, 13-21, 23 27-29, 37, 38, 40-52
X	JP, 10-294098, A, (株式会社エプソン)、4. 11月. 1998 (04. 11. 98) 請求項1-5、段落0010、実施例など (ファミリーなし)	1, 2, 10-12, 22 24-26, 30-36, 39, 53-58
Y		3-9, 13-21, 23 27-29, 37, 38, 40-52
X	EP, 910131, A, (NGK INSULATORS, LTD.), 21. Apr. 1999 (21. 04. 99) claims 1-5, [0010], [0019] (& JP, 11-120990, A, 請求項1-5, 段落0009, 0015など & CA, 2249935, A)	1, 2, 10-12, 22 24-26, 30-36, 39, 53-58
Y		3-9, 13-21, 23 27-29, 37, 38, 40-52
Y	EP, 855752, A, (CANON KABUSHIKI KAISHA), 29. Jul. 1998 (29. 07. 98) claims 1-135, page 7, line 20-34, page 8, line 13-28, page 10, line 49- page 11, line 3, section of "FORMATION OF ELECTRODE MATERIAL LA YER" (& JP, 11-242954, A, 請求項1-135, 段落0030-0036, 0058-0115など & CA, 2228095, A & CN, 1194472, A & KR, 98070935, A)	11-22, 40, 46- 51
Y	JP, 11-283628, A, (富士写真フイルム株式会社)、15. 10月. 1999 (15. 10. 99) 段落0009-0018, 0037-0038など (ファミリーなし)	11-22, 40, 46- 51
Y	JP, 9-213339, A, (富士写真フイルム株式会社)、15. 8月. 1997 (15. 08. 97) 請求項1-7、段落0009, 0015-0037など (ファミリーなし)	11, 12, 15, 16, 23, 41-43, 52
Y	JP, 11-135130, A, (三菱アルミニウム株式会社)、21. 5月. 1999 (21. 05. 99) 請求項1-3, 5, 6、段落0003-0007, 0021-0026など (ファミリーなし)	11, 12, 23, 41- 43, 51.
Y	JP, 5-74479, A, (旭化成工業株式会社)、26. 3月. 1993 (26. 03. 93) 請求項1、段落0007-0020、実施例など (ファミリーなし)	11, 12, 23, 41- 43, 52
Y	JP, 60-175375, A, (日立マクセル株式会社)、9. 9月1985 (09. 09. 85) 特許請求の範囲第1項、第2項、[発明の概要]など (ファミリーなし)	28, 29, 37, 38

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-326628, A, (三菱電機株式会社), 8. 12月1998 (08. 12. 98) 請求項1-10, 図面など (ファミリーなし)	1-58
A	US, 5888670, A, (Soichiro Kawakami, et. al), 30. Mar. 1999 (30. 05. 99) claims1-60, column10, line13-27 and Fig. 1, 2 (& JP, 8-321306, A, 請求項1-61, 段落0048, 0049, 図1, 2など)	1-58

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.